

The periodic table is organized into rows and columns. The main groups are labeled 1A through 8A. The transition elements (d-block) are labeled 3B through 8B. The inner transition elements (f-block) are labeled 58 through 71 and 90 through 103. The table is color-coded: blue for the d-block and yellow for the f-block.

	1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS <i>d</i> block										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
			3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)						
1																		
2																		
3																		
4			21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
5			39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
6			57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
7			89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112						

INNER TRANSITION ELEMENTS
f block

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Prvky 8. až 10. skupiny PS prvkov

Oxidačné čísla

Elektrónová konfigurácia

${}_{26}\text{Fe}$ [Ar] $3d^6 4s^2$	${}_{27}\text{Co}$ [Ar] $3d^7 4s^2$	${}_{28}\text{Ni}$ [Ar] $3d^8 4s^2$
${}_{44}\text{Ru}$ [Kr] $4d^7 5s^1$	${}_{45}\text{Rh}$ [Kr] $4d^8 5s^1$	${}_{46}\text{Pd}$ [Kr] $4d^{10} 5s^0$
${}_{76}\text{Os}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^6 6s^2$	${}_{77}\text{Ir}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^7 6s^2$	${}_{78}\text{Pt}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^9 6s^1$

1. Maximálne ox. č. **VIII** je stabilné len pri Os, menej stab. pri Ru, zlúč. Fe^{VI} , Fe^{IV} , Ru^{VIII} a Ru^{VI} sú silné oxidovadla.

2. Char. ox. č. Fe v zlúč. sú **II** a **III**, pre zlúč. Ru je to **II** a **IV**.

Fe	Co	Ni
II III (IV) (VI)	II III	II (III)

Ru	Rh	Pd
II III IV VI VIII	I III IV	II IV

Os	Ir	Pt
(II) III IV VI VIII	(I) (II) III IV (VI)	II IV

3. Prvky 9. skupiny - **II**, **III** (Co), **III** (Rh) a **III**, **IV** (Ir).

III - charakteristické pre Co v komplexoch. Vo vode prevládajú $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

4. Najstab. ox. č. pre atóm Ni je **II** a pre atómy Pd a Pt sú **II** a **IV**.

5. Pre 3d-prvky sa prejavuje výrazná tendencia prechodu k nižším oxid. číslam najmä k oxidačnému č. II. Napr. zlúč. Ti^{II} , V^{II} a Cr^{II} sú ešte redukovadlá, ale pre ostatné 3d-prvky je ox. č. **II** relatívne stabilné (napr. pre Ni, Cu a Zn).

Zlúčeniny 3d prechodných prvkov

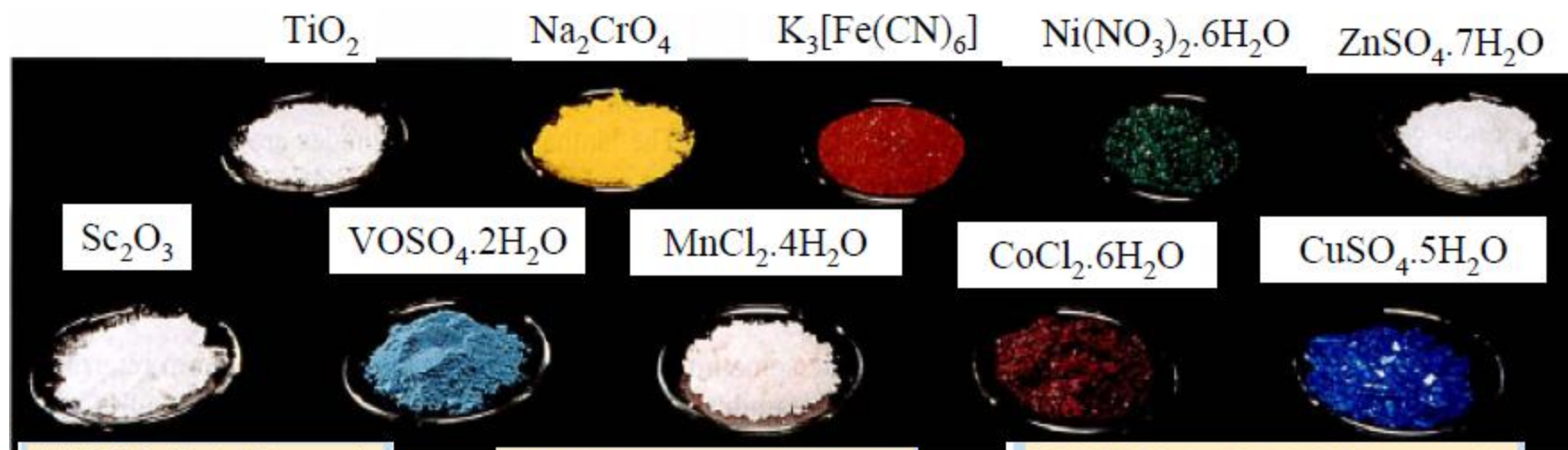


TABLE 21.7 Typical Compounds of Iron

Oxidation State of Iron	Examples of Compounds
+2	FeO (black) FeS (brownish black) FeSO ₄ · 7H ₂ O (green) K ₄ Fe(CN) ₆ (yellow)
+3	FeCl ₃ (brownish black) Fe ₂ O ₃ (reddish brown) K ₃ Fe(CN) ₆ (red) Fe(SCN) ₃ (red)
+2, +3 (mixture)	Fe ₃ O ₄ (black) KFe[Fe(CN) ₆] (deep blue, "Prussian blue")

TABLE 21.8 Typical Compounds of Cobalt

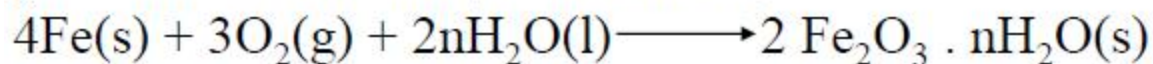
Oxidation State	Examples of Compounds
+2	CoSO ₄ (dark blue) [Co(H ₂ O) ₆]Cl ₂ (pink) [Co(H ₂ O) ₆](NO ₃) ₂ (red) CoS (black) CoO (greenish brown)
+3	CoF ₃ (brown) Co ₂ O ₃ (charcoal) K ₃ [Co(CN) ₆] (yellow) [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ (yellow)

TABLE 21.9 Typical Compounds of Nickel

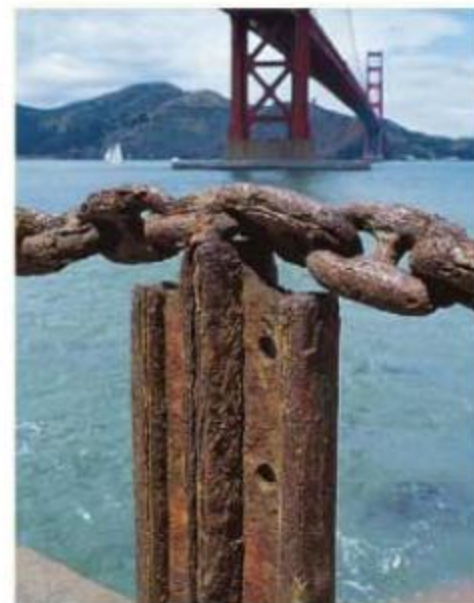
Oxidation State of Nickel	Examples of Compounds
+2	NiCl ₂ (yellow) [Ni(H ₂ O) ₆]Cl ₂ (green) NiO (greenish black) NiS (black) [Ni(H ₂ O) ₆]SO ₄ (green) [Ni(NH ₃) ₆](NO ₃) ₂ (blue)

Chemické vlastnosti prvkov 8 až 10. skupiny

- chemicky sú d-prvky v bežných podmienkach pomerne stále. Avšak, Fe sa oxiduje účinkom vzdušným O_2 za prítomnosti vlhkosti (vzniká hrdza)



Korózia železa – elektrochemická reakcia kovového Fe s O_2 (vzdušným, rozpusteným) a vodou (kvapalnou, vzdušná vlhkosť) vzniká $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, $FeO(OH)$ alebo Fe_2O_3



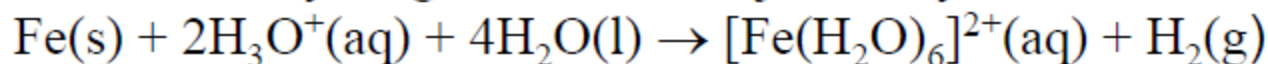
Ochrana pred koróziou

- eliminácia prítomnosti rozpusteného O_2 alebo vlhkosti
- potiahnutie Zn – napráškovanie, elektrolytické pokovovanie, ponorenie do Zn(l), nátery (Pb_3O_4)
- pôsobenie H_3PO_4 - vzniká ochranná vrstva $FePO_4$

Pri zvýšených teplotách sa d-prvky priamo zlučujú s viacerými nekovovými prvkami, najmä s Cl_2 , O_2 a S za vzniku zodpovedajúcich zlúčenín.

Osobitnú schopnosť rozpúšťať plyny majú Pd a Pt (vodík - Pd a kyslík - Pt). Napr. Pd môže adsorbovať vodík, a to až 900-násobok svojho vlastného objemu. V styku s Pd má vodík omnoho väčšiu reaktivitu (napr. jemné práškové Pd, nasýtené vodíkom, na vzduchu vzplanie). Katalytické vlastnosti týchto kovov sa využívajú najmä v hydrogenačných a oxidačných procesoch (napr. Pt pri oxidácii amoniaku na NO).

3d prvky (Fe, Co, Ni) majú záporné hodnoty štandardných elektródových potenciálov $\Rightarrow$ mali by reagovať s neoxidujúcimi kyselinami,



Naopak, typickými predstaviteľmi ušľachtilých kovov sú ľahké a ťažké platinové kovy (Ru, Rh, Pd, Os, Ir a Pt).



Iron, Fe; 8B(8)



Cobalt, Co; 8B(9)



Nickel, Ni; 8B(10)

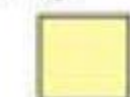
Spôsob výroby kovov závisí od chemického zloženia rudy.

																H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			Rn

Lantanoidy

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Key



Sulfides



Oxides



Can occur
uncombined



Halide
salts



Phosphates



Silicates



C from coal,
B from borax

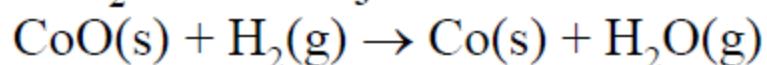


Carbonates

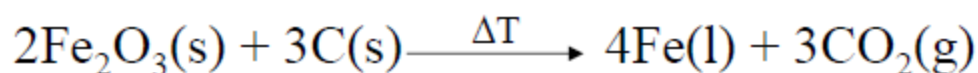
Spôsob výroby kovov závisí od chemického zloženia rudy. Najdôležitejšie spôsoby sú založené na chemických alebo elektrochemických postupoch:

a) Reakcia oxidov kovových prvkov s H_2

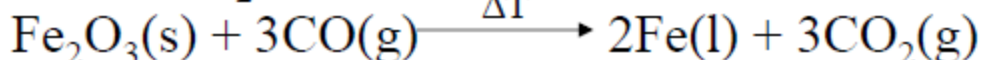
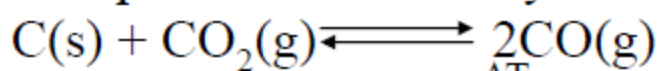
Redukciou oxidov H_2 sa získavajú z kovov 8 až 10. skupiny Fe a Co



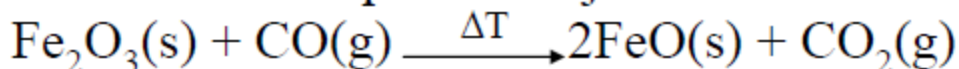
b) Reakcia oxidov kovových prvkov s uhlíkom - Fe sa najčastejšie vyrába hutníckym spôsobom vo vysokých peciach (reakcii oxidov Fe s koksom v prítomnosti troskotvorných prísad). Teplota v peci sa pohybuje od 200 °C v hornej časti pece do asi 2000 °C v dolnej časti, kde dochádza k redukcii Fe_2O_3 uhlíkom. Sumárna reakcia:



Táto reakcia prebieha v niekoľkých stupňoch s CO ako medziproduktom



C reaguje s CO_2 za stálnej regenerácie CO. CO_2 sa redukuje C pri teplote vyššej než $t \sim 700$ °C. Súčasne prebieha aj čiastočná redukcia na FeO



Výroba železa

Ruda, vápenec a koks

Odpadové plyny
(CO, CO₂, NO₂)

200°C Raw materials preheated
Partial reduction of iron ore
 $3\text{Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}_2(g)$
 $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 3\text{FeO}(s) + \text{CO}_2(g)$

700°C Final reduction
 $\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}(g)$
 $\text{FeO}(s) + \text{CO}(g) \rightarrow \text{Fe}(l) + \text{CO}_2(g)$

1200°C Melting of impure Fe and slag

1500°C Phosphates and silicates reduced;
P, Si, and other impurities enter molten Fe

2000°C $2\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}(g)$

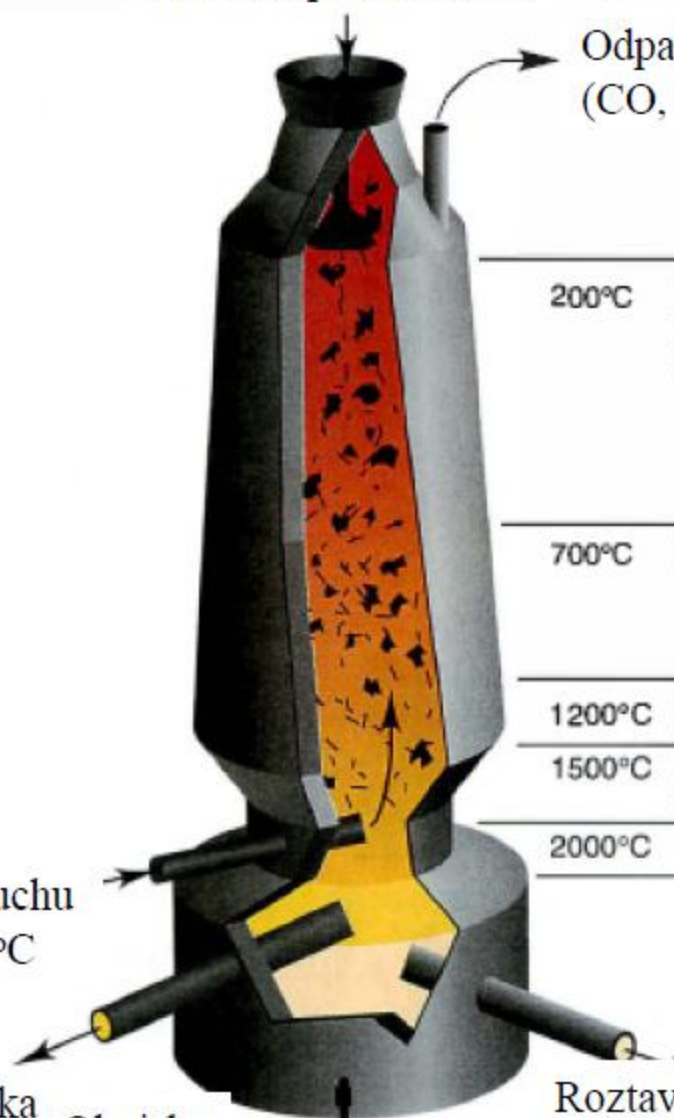
Ťah vzduchu
cca 900 °C

Troska

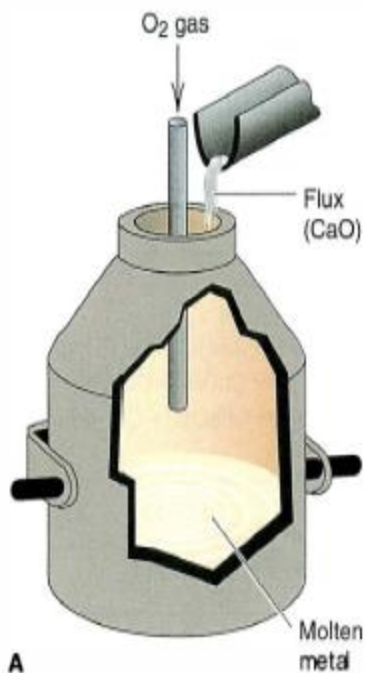
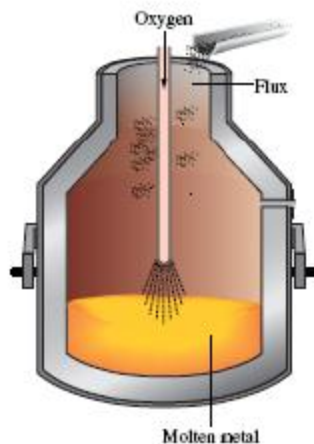
Ohnisko

Human

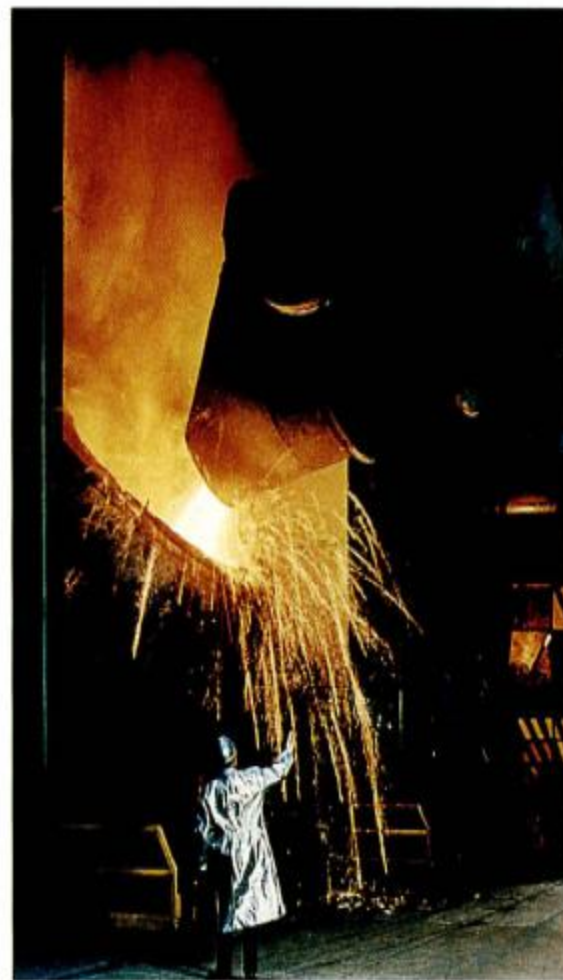
Roztavené znečištěné Fe (obsahuje C, P, Si a pod.)



Výroba ocele



- A) Čistý O₂ s tekutým CaO sa používajú na odstránenie nečistôt a zníženie obsahu uhlíka v roztavenom Fe
- B) Znečistené roztavené Fe sa pridáva do kyslíkovej pece



B

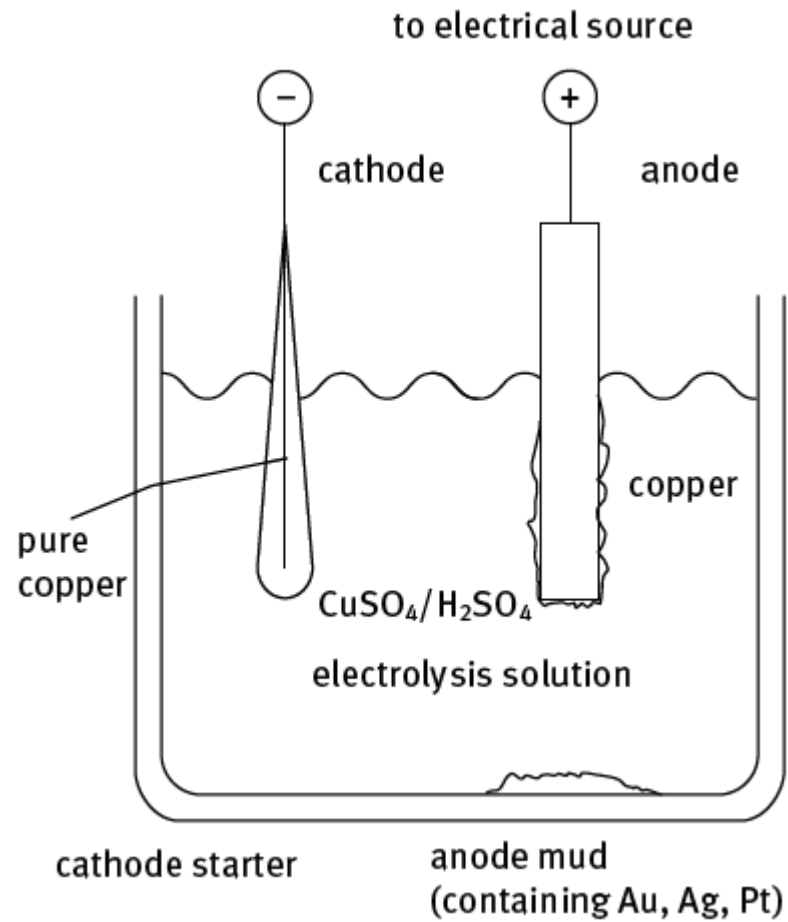
TABLE 21.21 Percent Composition and Uses of Various Types of Steel

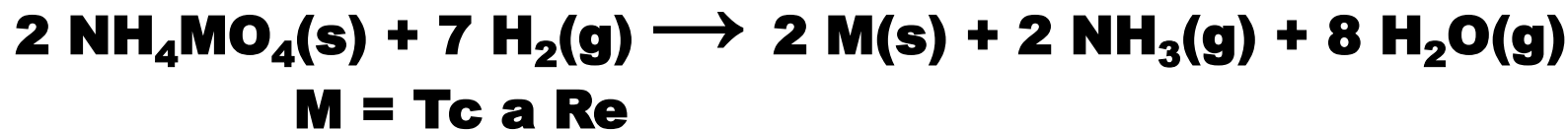
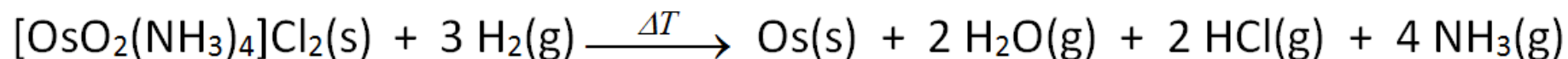
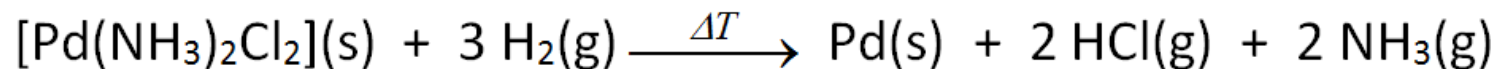
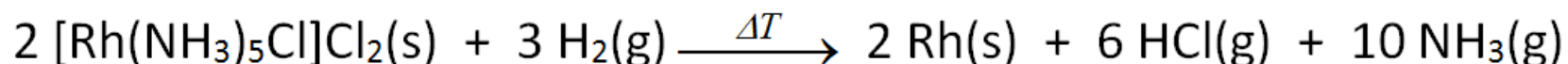
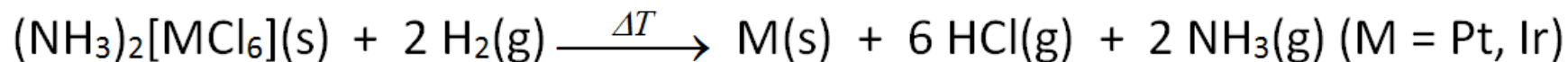
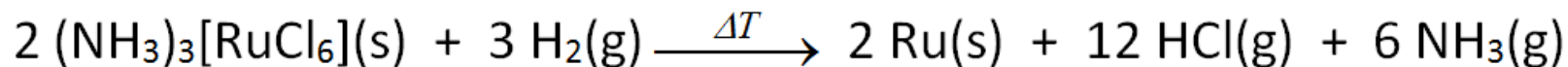
Type of Steel	% Carbon	% Manganese	% Phosphorus	% Sulfur	% Silicon	% Nickel	% Chromium	% Other	Uses
Neleg. C oceľ	≤ 1.35	≤ 1.65	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.60	—	—	—	Sheet steel, tools
Vys. pevné leg. ocele	≤ 0.25	≤ 1.65	≤ 0.04	≤ 0.05	0.15–0.9	0.4–1	0.3–1.3	Cu (0.2–0.6) Sb (0.01–0.08) V (0.01–0.08)	Transportation equipment, structural beams
Zliatiny	≤ 1.00	≤ 3.50	≤ 0.04	≤ 0.05	0.15–2.0	0.25–10.0	0.25–4.0	Mo (0.08–4.0) V (0–0.2) W (0–18) Co (0–5)	Automobile and aircraft engine parts
Nehrdzav.	0.03–1.2	1.0–10	0.04–0.06	≤ 0.03	1–3	1–22	4.0–27	—	Engine parts, steam turbine parts, kitchen utensils
Kremikova	—	—	—	—	0.5–5.0	—	—	—	Electric motors and transformers

c) Elektrolýza vodných roztokov FeSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4

d) Termický rozklad komplexov - Fe a Ni, sa dajú pripraviť term. rozkl.
 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ alebo $\text{Ni}(\text{CO})_4$ napr. $[\text{Fe}(\text{CO})_5](\text{l}) \xrightarrow{\Delta T} \text{Fe}(\text{s}) + 5 \text{CO}(\text{g})$

e) Plat. kovy Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt sa priprav. žiňaním koord. zlúč. v prúde H_2 .
 $2(\text{NH}_4)_3[\text{RuCl}_6](\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} 2\text{Ru}(\text{s}) + 12\text{HCl}(\text{g}) + 6\text{NH}_3(\text{g})$





Oxidy a hydroxidy prvkov 8 až 10. skupiny

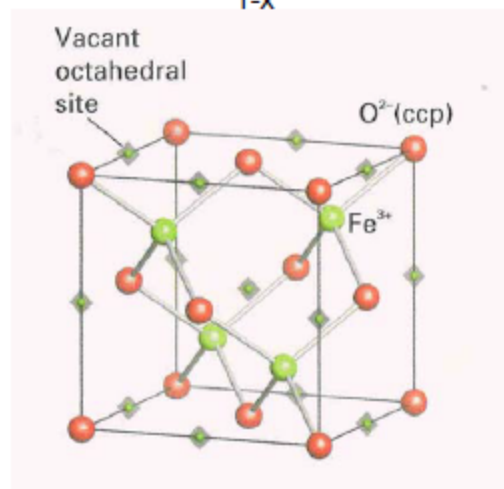
N _o (M)	Prvok		
	Fe	Co	Ni
II	Fe(OH) ₂ zásaditý	Co(OH) ₂ zásaditý	Ni(OH) ₂ zásaditý
III	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O slabo zásaditý	CoO(OH) slabo zásaditý	
VI	(H ₂ FeO ₄)* kyslý		

Hydroxidy M^{II}(OH)₂ (M = Fe, Co a Ni) a hydratované oxidy Fe₂O₃·xH₂O a CoO(OH) majú zásadité, resp. slabozásadité vlastnosti.

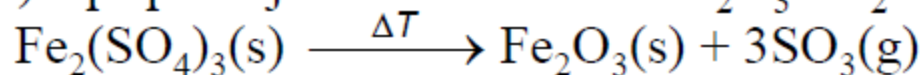
Oxidy a hydroxidy prvkov 8. skupiny

Fe₂O₃, Fe₃O₄ a FeO nie sú úplne stechiometrické zlúčeniny. Napr. zloženie FeO je v rozmedzí Fe_{0,815}O až Fe_{0,945}O. Nestech. charakter týchto zlúčenín súvisí s podobnosťou ich kryštálových štruktúr. Štruktúra s kubickou plošne centrovanou mriežkou obsahuje oxidové anióny, medzi ktorými sú v rôznych pomeroch umiestnené atómy Fe^{II} a Fe^{III} v oktaédrických a tetraédrických dutinách.

Defektná štruktúra Fe_{1-x}O

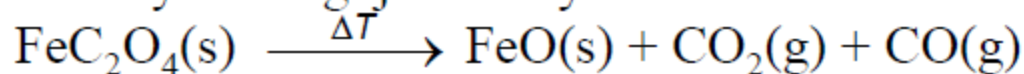


Oxid železitý - je známy v 2 modifikáciách. Červenohnedý $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ má štruktúru korundu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), v ktorej atómy O vytvárajú najtesnejšie hexagonálne usporiadanie. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sa v prírode vyskytuje ako minerál krveľ (hematit) a pripravuje sa zahrievaním $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ alebo solí Fe^{III}



Oxid železnato-železitý (Fe_3O_4) - je čierna, tuhá feromagnetická látka, správa sa ako zmes oxidov FeO a Fe_2O_3 . Vzniká reakciou Fe s vodnou parou za červeného žiaru. V prírode sa vyskytuje ako minerál *magnetovec* (*magnetit*).

Oxid železnatý - je čierna, tuhá látka, ktorá sa na vzduchu ľahko oxiduje, je pyroforický. Reaguje s kyselinami za vzniku Fe^{II} solí. Príprava:



Hydroxid železnatý - je biela tuhá látka s vrstevnatou štruktúrou, ktorá je vo vode veľmi málo rozpustná. Pripravuje sa reakciou hydroxidov alk. kovov s vodnými roztokmi Fe^{II} solí bez prítomnosti vzduchu, napr.



Oxidy a hydroxidy prvkov 9. skupiny - jediným stabilným oxidom Rh je oxid roditý (Rh_2O_3)- je to tmavosivá, tuhá látka s korundovou štruktúrou, ktorá vzniká zohrievaním Rh v prítomnosti O_2 . Z vodného roztoku zlúčenín Rh^{III} sa pridaním hydroxidu alk. kovu vylučuje žltý $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Jediným definovaným oxidom Ir je čierny oxid iridičitý (IrO_2) s rutilovou štruktúrou - vzniká zohrievaním irídia v prúde kyslíka.

Oxid kobaltnatý CoO možno pripraviť termickým rozkladom hydroxidu, dusičnanu alebo uhličitanu kobaltnatého. Reaguje s SiO_2 a Al_2O_3 - využíva v keramickom priemysle.

Hydroxid kobaltnatý - sa vylučuje ako modrá zrazenina z vodných roztokov Co^{II} solí pôsobením hydroxidov alkalických kovov.

Oxidy a hydroxidy prvkov 10. skupiny - NiO podobne ako oxidy Fe^{II} a Co^{II} , nemá spravidla stechiometrické zloženie. Vodíkom za žiaru sa ľahko redukuje na kov. Stechiometrický NiO sa získa napr. žíhaním $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Čierny PdO , ktorý nereaguje s kyselinami, vzniká reakciou práškoveho Pd s kyslíkom pri vyššej teplote. Hydroxid nikelnatý sa vylučuje z roztokov nikelnatých solí prídavkom alk. hydroxidov.

Halogenidy a halogenokomplexy

Molekulové halogenidy

sa skladajú sa z individuálnych molekúl konečnej veľkosti, sú väčšinou halogenidy kovov vo vysokom oxidačnom stave. Sú to napríklad halogenidy typov TiX_4 , ZrX_4 , HfX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I), VF_5 , NbX_5 , TaX_5 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I) a fluoridy MF_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}$). Molekulovú štruktúru majú aj niektoré chloridy, bromidy, prípadne jodidy elektronegatívnejších kovov v nižšom oxidačnom stave, napr. HgCl_2 , HgBr_2 , Au_2Br_6 . Molekulovú štruktúru si tieto látky zachovávajú aj v tuhom stave. Sú to značne prchavé, za bežných podmienok väčšinou plynné alebo kvapalné látky a pokiaľ sú tuhé, spravidla ľahko sublimujú. V kvapalnom stave sú elektricky nevodivé alebo len nepatrne vodivé.

Ostatné halogenidy prechodných kovov s iónovou, polymérnou a kovalentnou štruktúrou možno podľa štruktúrneho motívu rozdeliť na:

trojrozmerné (skeletové) *halogenidy*

zahrňajú iónové zlúčeniny (AgF , AgCl , AgBr) ako aj zlúčeniny (predovšetkým fluoridy) s polárnymi kovalentnými väzbami, ako sú napr. VF_2 , CrF_2 , CrCl_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2 , ZnF_2 , CoF_2 , CuF_2 , FeF_3 , RhF_3 , NbF_3 , ScF_3 , LaCl_3 , LaBr_3 , CuCl , CuBr , CuI , AgI . Väčšina z týchto halogenidov má vysoké teploty topenia a varu. V roztavenom stave dobre vedú elektrický prúd.

vrstevnaté halogenidy

vytvárajú **dvojrozmerné siete**, medzi ktorými sa uplatňujú **slabé medzimolekulové interakcie**. Do tejto skupiny patria halogenidy (okrem fluoridov) s menej polárnymi kovalentnými väzbami, ako sú TiCl_2 , TiBr_2 , TiI_2 , VCl_2 , VBr_2 , VI_2 , MnBr_2 , MnI_2 , FeBr_2 , FeI_2 , CoBr_2 , CoI_2 , NiBr_2 , CrBr_2 , CrI_2 , CuCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , NiI_2 , VCl_3 , VI_3 , CrCl_3 , CrBr_3 , FeCl_3 , FeBr_3 . V porovnaní s iónovými halogenidmi majú menšiu tvrdosť v dôsledku vzájomného odpudzovania rovnako nabitých krajných rovín susediacich vrstiev. Takisto majú nižšie teploty topenia a varu. V roztavenom stave sú málo vodivé.

reťazcové halogenidy

sa vlastnosťami podobajú na vrstevnaté halogenidy. Patria sem halogenidy, ako sú AuI , AuF_3 , ZrCl_3 , ZrI_4 .

Viaceré halogenidy s atómovou štruktúrou možno zahriatím previesť do plynného stavu, v ktorom majú molekulovú štruktúru. Pri vyššej teplote sa v parách tvoria napr. monoméry typu MX ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ a Au) alebo MX_2 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ a Hg).

Všeobecne platí, že pri halogenidoch tejto skupiny so stúpajúcou hodnotou pomeru náboja k polomeru katiónu kovu sa zvyšuje podiel kovalencie vo väzbách.

N_o (M)	Prvok M				
	Sc	Ti	V	Cr	Mn
II		TiX_2 (F, Cl, Br, I)	VX_2 (F, Cl, Br, I)	CrX_2 (F, Cl, Br, I)	MnX_2 (F, Cl, Br, I)
III	ScX_3 (F, Cl, Br, I)	TiX_3 (F, Cl, Br, I)	VX_3 (F, Cl, Br, I)	CrX_3 (F, Cl, Br, I)	MnF_3
IV		TiX_4 (F, Cl, Br, I)	VX_4 (F, Cl, Br)	CrX_4 (F, Cl, Br, I)	MnF_4
V			VF_5	CrF_5	
VI				CrF_6	
N_o (M)	Prvok M				
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I				CuX (Cl, Br, I)	
II	FeX_2 (F, Cl, Br, I)	CoX_2 (F, Cl, Br, I)	NiX_2 (F, Cl, Br, I)	CuX_2 (F, Cl, Br)	ZnX_2 (F, Cl, Br, I)
III	FeX_3 (F, Cl, Br)	CoF_3			

Halogenidy 3d-prvkov

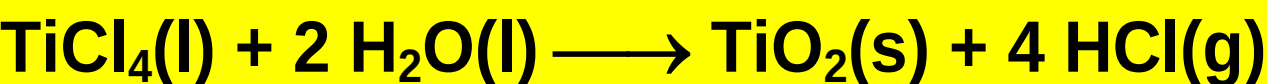
Vlastnosti halogenidov určuje najmä charakter väzby medzi atómom kovu a atómom halogénu, relatívna veľkosť atómu kovu, ako aj oxidovateľnosť halogenidového aniónu.

V prípade ťažko oxidovateľného fluoridového aniónu sú známe len zlúčeniny, v ktorých má atóm kovu väčšie oxidačné čísla, napr. sú známe len fluoridy MnF_4 , VF_5 a CrF_6 .

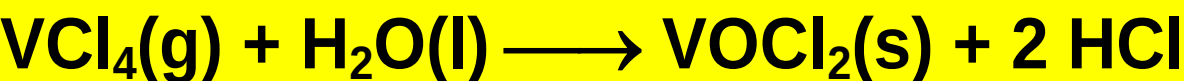
Naopak, ak má atóm kovu malé oxidačné číslo II, sú známe pre 3d-prvky všetky halogenidy typu MX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I).

V súvislosti s väčšou stabilitou vyšších oxidačných stavov pre 4d- a 5d-prvky sa pri týchto prvkoch pozoruje tvorba halogenidov, v ktorých sa atóm kovu nachádza vo vyššom oxidačnom stave v porovnaní s halogenidmi 3d-prvkov (napr. sa pozoruje tvorba TcF_6 a ReF_7 alebo RuF_6 a OsF_7 v porovnaní s MnF_4 alebo FeF_3).

Halogenidy kovov sú vo vode väčšinou dobre rozpustné. Málo rozpustné sú chloridy, bromidy a jodidy Cu^I , Ag^I a $(\text{Hg}_2)^{II}$. Molekulové halogenidy kovov **podliehajú** zvyčajne **silnej hydrolyze**, napr.



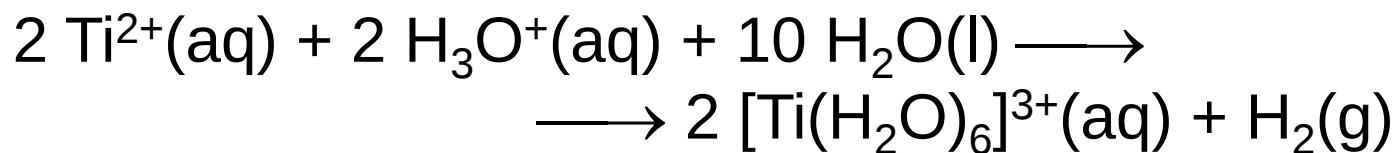
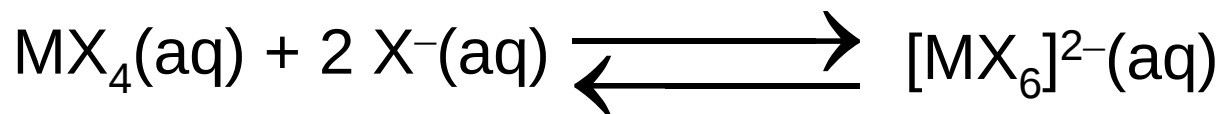
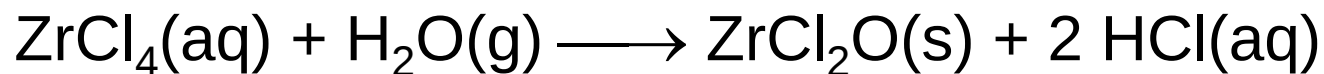
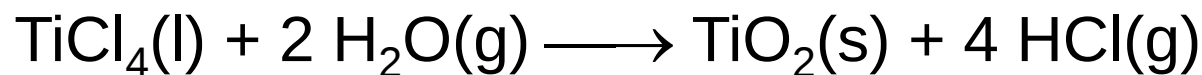
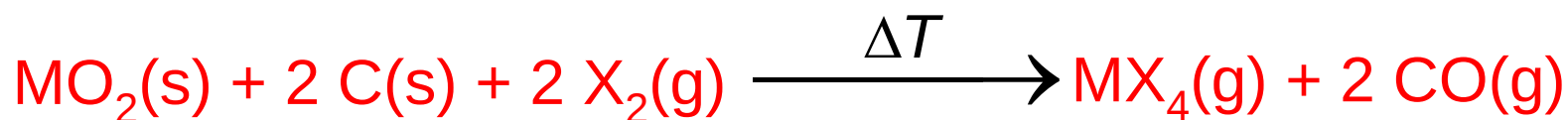
V niektorých prípadoch spôsobuje hydrolyza vznik halogenid-oxidov, napr.



Vo vode rozpustné halogenidy získavame často v podobe kryštalohydrátov, napr. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a pod.

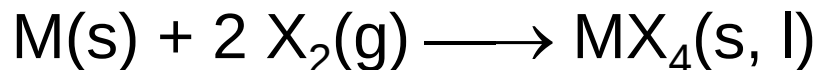
Halogenidové anióny často vystupujú ako **donory elektrónových párov** a **vytvárajú komplexy**, napr. $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ a pod. V týchto komplexoch sa halogenidové anióny uplatňujú vždy ako **monodentátne ligandy**. Bežne však vytvárajú **aj mostíky medzi centrálnymi atómami** vo viacjadrových komplexoch, kde sú didentátnymi ligandmi.

Titán, zirkónium a hafnium tvoria najmä *halogenidy* zloženia **MX_4** , **MX_3** a **MX_2** . Vlastnosti *halogenidov* MX_4 sú určované najmä charakterom väzby medzi atómom kovu a atómom halogénu, relatívnou veľkosťou atómu kovu a oxidovateľnosťou halogenidového aniónu. Halogenidy MX_4 sa pripravujú z oxidov MO_2 .



Pre atóm V^V je známy len **fluorid**. Atómy Nb^V a Ta^V , V^{III} a V^{II} tvoria všetky halogenidy. Okrem protaktínia sú niób a tantal jedinými dvomi kovmi, ktoré tvoria pentajodidy MI_5 .

Halogenidy MX_4 tvoria štruktúru s významnou účasťou väzieb atóm kovu–atóm kovu, čo vysvetľuje ich nízke magnetické momenty až prípadný diamagnetizmus. Halogenidy MX_4 sa pripravujú syntézou prvkov

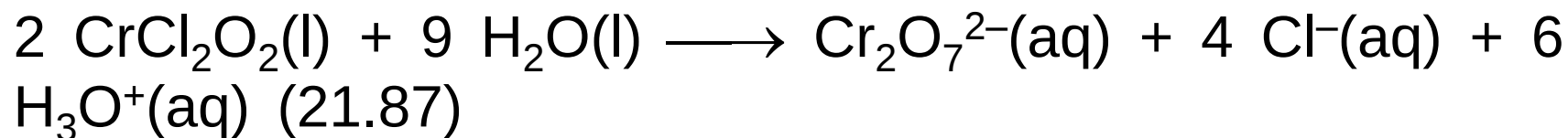
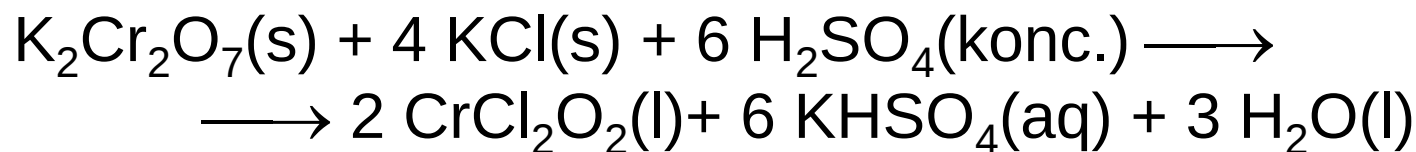


Halogenidy VX_4 sú hygroskopické a podliehajú hydrolýze, napr.



Oxidačné číslo **VI** má chróm len pri väzbe s atómom **fluóru**. Halogenidy chrómu, molybdénu a volfrámu s oxidačným číslom VI, V a IV sú molekulové zlúčeniny s kovalentnými väzbami (sú známe len s fluórom, chlórom a brómom).

Atómy chrómu, molybdénu a volfrámu s oxidačným číslom VI a V tvoria **halogenid-oxidy**.

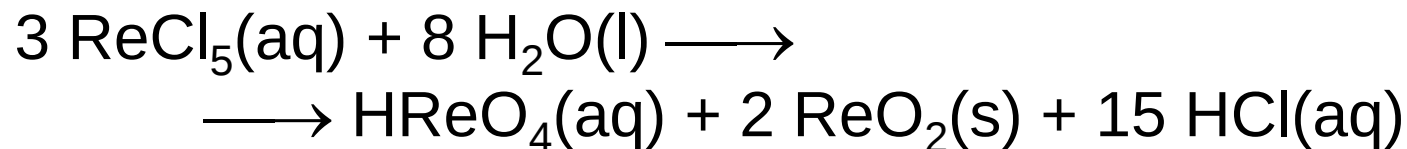


Chróom tvorí všetky štyri **halogenidy chromité**. Chromité halogenidy majú vrstevnatú štruktúru s oktaédrickou koordináciou atómu chrómu. Z vodných roztokov chloridu chromitého kryštalizuje hexahydrát $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tvorí tzv. hydratačné izoméry: **sivomodrý** $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, **jasnozelený** $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a **tmavozelený** $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rozdiely vo farebnosti sú spôsobené rozdielnym chromofórom centrálného atómu.

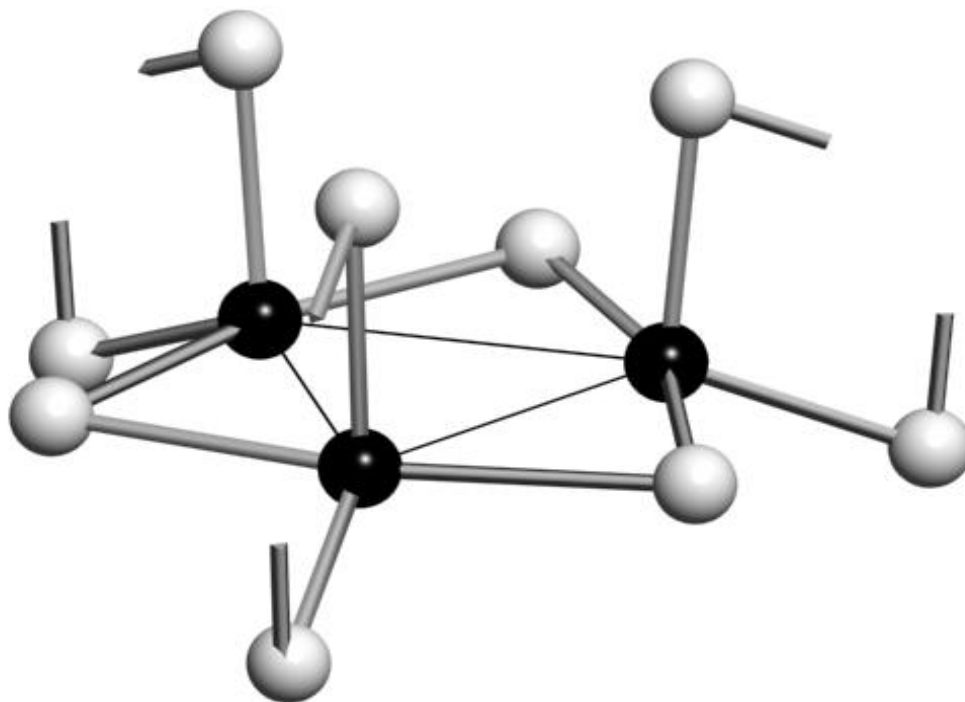
Halogenidy chromité sa pripravujú priamou reakciou chrómu s halogénmi alebo dehydratáciou.

Maximálne oxidačné číslo **VII** v halogenidoch majú len **technécium** a **rénium**, a to vo **fluoridoch**. Atóm **mangánu** dosahuje najvyššie oxidačné číslo vo **fluoride manganičitom**.

Väzby atómov mangánu, technécia a rénia s vysokými oxidačnými číslami (IV a VII) s atómami halogénov sú kovalentné. Príslušné halogenidy majú molekulovú (ReF_7), dimérnu (ReCl_5) alebo polymérnu (TcCl_4 , ReCl_4) štruktúru. Sú veľmi prchavé. Pri reakcii s vodou podliehajú disproportionácii, napr.

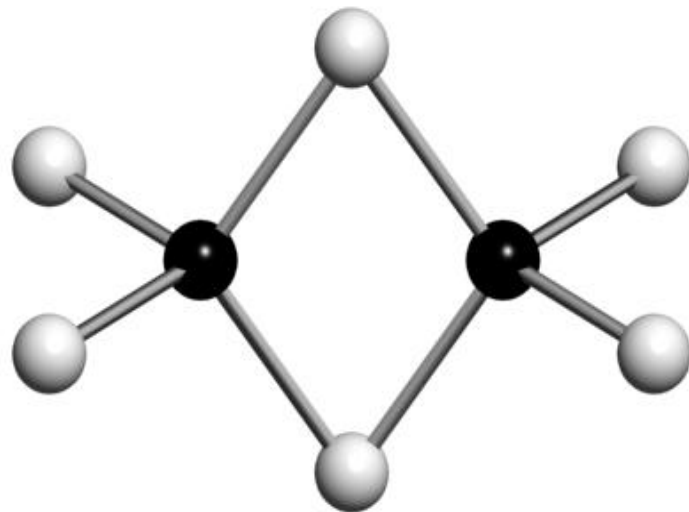
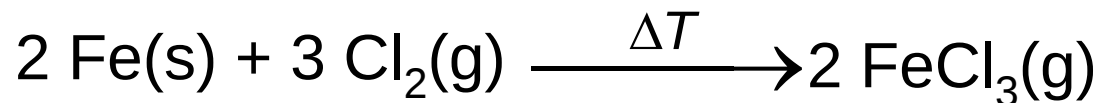


Chlorid a bromid renitý tvoria v tuhom skupenstve klastre, v ktorých sú atómy Re^{III} spojené mostíkovými atómami X a súčasne násobnou väzbou $\text{Re}-\text{Re}$. V klastri Re_3Cl_9 je vzdialenosť $\text{Re}-\text{Re}$ 249 pm, ktorá je o 26 pm kratšia ako v kovovom réniu.



Halogenidy s **väčšími oxidačnými číslami** atómu kovu než **III** tvorí len ruténium a osmium. Najvyššie oxidačné čísla Os^{VII}, Ru^{VI}, Os^{VI} a Ru^V sa dosahujú len v kombinácii s najelektronegatívnejším atómom halogénov, fluórom. Železo tvorí stále halogenidy len v oxidačnom čísle Fe^{II} a Fe^{III}.

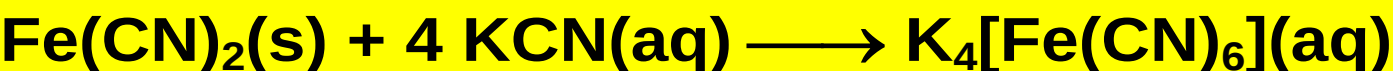
Chlorid železitý FeCl₃ – je čiernohnedá tuhá látka, ktorá sublimuje pri teplote $t = 220$ až 280 °C. Jeho pary obsahujú dimérne molekuly Fe₂Cl₆.



Atóm <i>d</i> -prvku	N_o (M)	d^x (M)	N_k (M)	Koordinačný polyéder	Príklady zlúčenín
Sc	III	d^0	6	oktaéder	$[\text{ScF}_6]^{3-}$
Ti, Zr, Hf	III IV	d^1 d^0	6 4 5 6	oktaéder tetraéder štv. pyramída oktaéder	$[\text{TiX}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$ TiCl_4 , $\text{ZrCl}_4(\text{g})$ $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ $\text{ZrCl}_4(\text{l})$, $[\text{MX}_6]^{2-}$, $[\text{TiX}_4\text{L}_2]$, $[\text{MF}_6]^{2-}$
V, Nb, Ta	III IV V	d^2 d^1 d^0	4 6 6 4 6 8 4 5 5 6	tetraéder oktaéder tetraéder oktaéder dodekaéder tetraéder trig. bipyramída štv. pyramída oktaéder	$[\text{VCl}_4]$ VX_3 , $[\text{VF}_6]^{3-}$ VCl_4 , VBr_4 $[\text{VF}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta) $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$ VCl_3O $\text{MF}_5(\text{g})$, $\text{VCl}_5(\text{g})$ $[\text{VF}_4\text{O}]^-$ $[\text{VF}_6]^-$, $[\text{MCl}_6]^-$ (M = Nb, Ta)
Cr, Mo, W	II III IV	d^4 d^3 d^2	6 6 6 8	oktaéder oktaéder oktaéder dodekaéder	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{CrCl}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ $[\text{CrF}_6]^{3-}$, $[\text{MCl}_6]^{2-}$ $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ (M = Mo, W)
Mn, Tc, Re	II IV	d^5 d^2	4 6 6 6	tetraéder oktaéder oktaéder oktaéder	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{MnF}_6]^{2-}$, $[\text{Ml}_6]^{2-}$ (M = Tc, Re)
Fe, Ru, Os	II III	d^6 d^5	4 6 6 6	tetraéder oktaéder tetraéder oktaéder	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$ $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ Fe_2Cl_6 , $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ (M = Ru, Os)
Co, Rh, Ir	I II III VI	d^8 d^7 d^6 d^3	4 4 6 6 6 6	štvorec tetraéder oktaéder oktaéder oktaéder oktaéder	$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]^a$, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^a$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{MCl}_6]^{3-}$ (M = Rh, Ir) MF_6 (M = Rh, Ir)
Ni, Pd, Pt	II IV	d^8 d^6	4 6	tetraéder štvorec oktaéder	$[\text{NiX}_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{MX}_4]^{2-}$ (M = Pd, Pt, X = Cl, Br, I, SCN, CN) $[\text{NiF}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (M = Pt, Pd)
Cu, Ag, Au	I II III	d^{10} d^9 d^8	2 4 4 5 6	lineárny tetraéder tetraéder trig. bipyramída štvorec	$[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AgF}_4]^-$
Zn, Cd, Hg	I II	d^{10}	2 2 4 5	lineárny lineárny tetraéder trig. bipyramída	Hg_2Cl_2 HgCl_2 $[\text{ZnX}_4]^{2-}$, $[\text{CdX}_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ $[\text{CdCl}_5]^{3-}$

Najbežnejšie koordinačné čísla N_k atómov *d*-prvkov a koordinačné polyédre ich halogenidov, halogeno- a pseudohalogenokomplexov

Trihydrát hexakynoželeznatanu draselného, žltá krvná soľ, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je vo vode rozpustná, netoxická látka. Obsahuje nízkospinový diamagnetický (s konfiguráciou t_{2g}^6) komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Jeho konštanta stálosti je $K = 10^{37}$.



Hexakynoželeznatan draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reaguje so železitými soľami a hexakynoželezitan draselný $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ so železnatými soľami za vzniku málo rozpustných modrých zrazenín (**berlínska modrá** a **Turnbullova modrá**).

Trihydrát hexakyanoruténatanu draselného, $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je izomorfný s analogickou zlúčeninou železa.

Koordinačné číslo **8** je charakteristické pre kyanokomplexy **Nb^{IV}** a **Nb^{III}**, $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{q-}$ ($q = 4$ a 5), v ktorých má koordinačný polyéder tvar dodekaédra.

Nízkospinový modrý komplexný anión $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ sa v prítomnosti nadbytočných iónov CN^- oxiduje vzdušným kyslíkom na tmavočervený $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$.

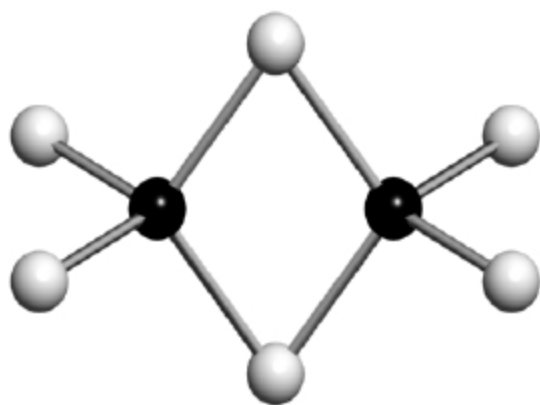
Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 8 až 10. skupiny

N _o (M)	Prvok M		
	Fe	Co	Ni
I			
II	FeX ₂ (F, Cl, Br, I)	CoX ₂ (F, Cl, Br, I)	NiX ₂ (F, Cl, Br, I)
III	FeX ₃ (F, Cl, Br)	CoF ₃	

X⁻ - často vystupujú ako donory elektrónových párov a vytvárajú komplexy, napr. [CoBr₄]²⁻, [PtCl₂(NH₃)₂], [CoCl(NH₃)₅]²⁺ a pod.

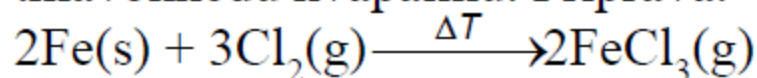
Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 8. skupiny - halogenidy s väčšími ox. č. atómu kovu než III tvorí len Ru a Os. Najvyššie ox. čísla Os^{VII}, Ru^{VI}, Os^{VI} a Ru^V sa dosahujú len v kombinácii s fluórom.

Fe tvorí stále halogenidy len v ox. č. Fe^{II} a Fe^{III}. So zmenou ox. č. atómov Fe, Ru a Os vzrastá iónovosť väzieb v halogenidoch. Napr. FeCl₂ má niektoré vlastnosti iónovej zlúčeniny, zatiaľ čo FeCl₃ má vlastnosti kovalentnej zlúčeniny.



Štruktúra FeCl_3 v plynnom stave

Chlorid železitý – je čiernohnedá tuhá látka, ktorá sublimuje pri $t = 220$ až $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pary obsahujú dimérne molekuly Fe_2Cl_6 - 2 tetraédre spojené hranou. Z vlhkého vzduchu dychtivo odoberá vodu, pričom sa rozteká na tmavohnedú kvapalinu. Príprava:



$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - je to hnedožltá tuhá látka, vo vode dobre rozpustná. Pri zohrievaní sa topí a hydrolyzuje. Pripravuje sa reakciou Fe s HCl za súčasného účinku Cl_2 . Vodné roztoky FeCl_3 majú $\text{pH} < 7$ (hydrolýza).

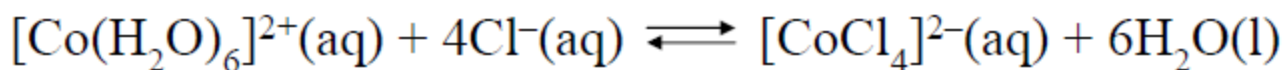
Vo vodnom roztoku FeX_2 alebo FeX_3 v prebytku X^- jestvujú tetraédrické anióny $[\text{FeX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ a I), resp. $[\text{FeX}_4]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ a Br).

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 9. skupiny - najstabilnejšími halogenidmi sú halogenidy Rh^{III} a Ir^{III} . Chlorid roditý RhCl_3 je červená tuhá látka, vznikajúca reakciou z prvkov pri 450°C .

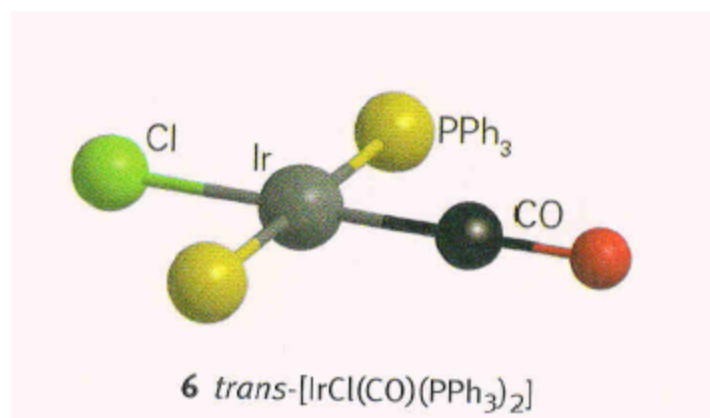
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - východisková látka na prípravu ďalších zlúčenín Rh^{III} a ako katalyzátor pri organických syntézach.

Ox. č. II je charakteristické pre halogenidy Co. Halogenidy kobaltnaté sa výrazne líšia sfarbením v závislosti od druhu halogénu ako aj obsahu molekúl vody. Napr. bezvodý CoCl_2 je modrý, monohydrát je tmavofialový, dihydrát ružovofialový, tetrahydrát červený a hexahydrát $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je jasnoružový.

Co(II) tvorí najviac tetraédrických halogeno- a pseudohalogenokomplexov, najmä $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (X = halogenid, NCS^- , N_3^- , OH^-) a $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ (L = neutrálny ligand).



Ox. č. I (d^8) majú v komplexoch najmä atómy Rh^I a Ir^I , ktoré sú viazané s π -väzbovými ligandmi. Veľká časť komplexov Rh^I a Ir^I obsahuje fosfánové ligandy, ako napr. Wilkinsonov katalyzátor $[RhCl(PPh_3)_3]$ a Vaskova zlúčenina $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$.



$[RhCl(PPh_3)_3]$ je červenofialová látka, ktorá podlieha rôznym substitučným a adičným reakciám. Tento komplex pôsobí ako efektívny katalyzátor hydrogenácie nenasýtených organických molekúl pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku. V katalytickom cykle sa mení oxidačné číslo ($Rh^I \rightarrow Rh^{III} \rightarrow Rh^I$) a koordinačné číslo atómov ródia. Žltý $trans-[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ je ideálna látka na skúmanie oxidačných adícií, keďže vznikajú relatívne stabilné iridité komplexy.

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 10. skupiny - pre Pt sú typické aj halogenidy PtX_4 a pripravili sa aj fluoridy PtF_5 a PtF_6 (sú to silné oxidovadlá). Najvýznamnejší je PtCl_4 .

Príprava PtCl_4 : $\text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{l}) \xrightarrow{\Delta T} \text{PtCl}_4(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{g})$

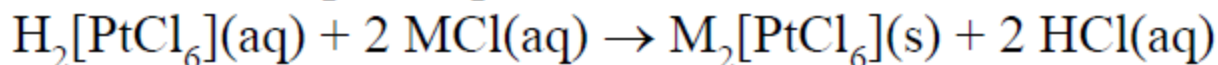
PtCl_4 vo vode reaguje: $\text{PtCl}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$

Halogenokomplexy Pt^{IV} a Pd^{IV} (s elektr. konf. t_{2g}^6) sú oktaédrické a diamagnetické. Pt^{IV} tvorí veľké množstvo veľmi stálych a kineticky inertných komplexov. Najpočetnejšie sú komplexy $[\text{PtL}_6]\text{X}_4$ a $[\text{PtX}_6]^{2-}$.

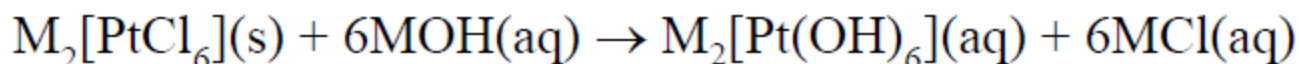
Kyselina hexachloroplatičitá ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) - červenohnedá tuhá látka, dobre sa rozpustná vo vode, etanole a éteri.

Príprava: $\text{Pt}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{aq})$

Komerčne najprístupnejšou zlúčeninou Pt^{IV} je $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$. Je to žltá tuhá látka, ktorá sa vo vode nerozpúšťa, podobne ako žltá amónna soľ.



Tieto zlúčeniny sa rozpúšťajú v hydroxidoch

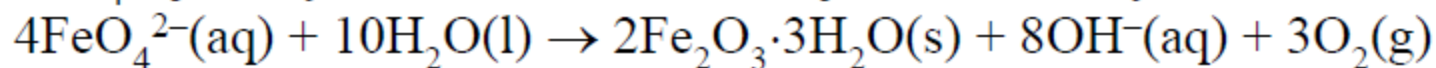


Z roztokov sa po pridaní kyseliny vylúči biela zrazenina $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.

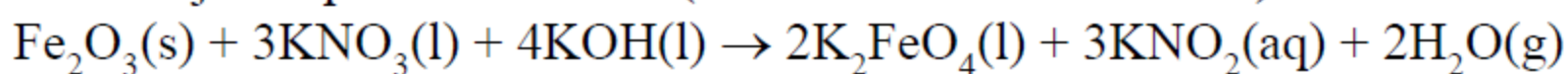
Soli oxokyselín a koord. zlúč. 8. skupiny - Fe, Ru a Os majú výraznú schopnosť tvoriť kryštalické hydráty solí oxokyselín a koordinačné zlúčeniny pričom uprednostňujú oxid. č. VIII (Os), VI (najmä Ru a Os), III a II (najmä Fe a Ru).

$[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{N}(\text{O})_3]^-$ - príklad koordinačnej zlúčeniny Os^{VIII} .

Železany a ruténany obsahujú tetraédrický anión MO_4^{2-} a sú silné oxidovadlá. FeO_4^{2-} je silným oxidovadlom (oxiduje vodu na dikyslík).



MO_4^{2-} - sú stále len v silne zásaditých roztokoch, v kyslom prostredí sa rozkladajú. Príprava železanov (alkalické oxidačné tavenie)



Z atómov v ox. č. III (d^5) len Fe^{III} vytvára soli s väčšinou aniónov oxokyselín ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Poznáme aj kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (v štruktúre je $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

$\text{Fe}(\text{III})$ komplexy sú prevažne oktaédrické a vysokospinové s elektr. konf. $\text{Fe}^{\text{III}} t_{2g}^3 e_g^2$. Ak však obsahujú ligandy s najsilnejším lig. poľom (napr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$), majú elektr. konf. $\text{Fe}^{\text{III}} t_{2g}^5$ a sú nízko-spinové. Komplexy Ru^{III} a Os^{III} sú nízko-spinové s 1 nespáreným elektrónom.

Aj v ox. č. II (d^6) sú známe soli oxokyselín Fe^{II} a podvojné zlúčeniny schönity $M^I_2[Fe(H_2O)_6](SO_4)_2$.

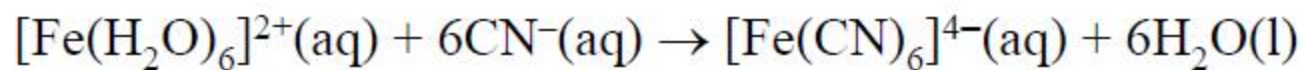
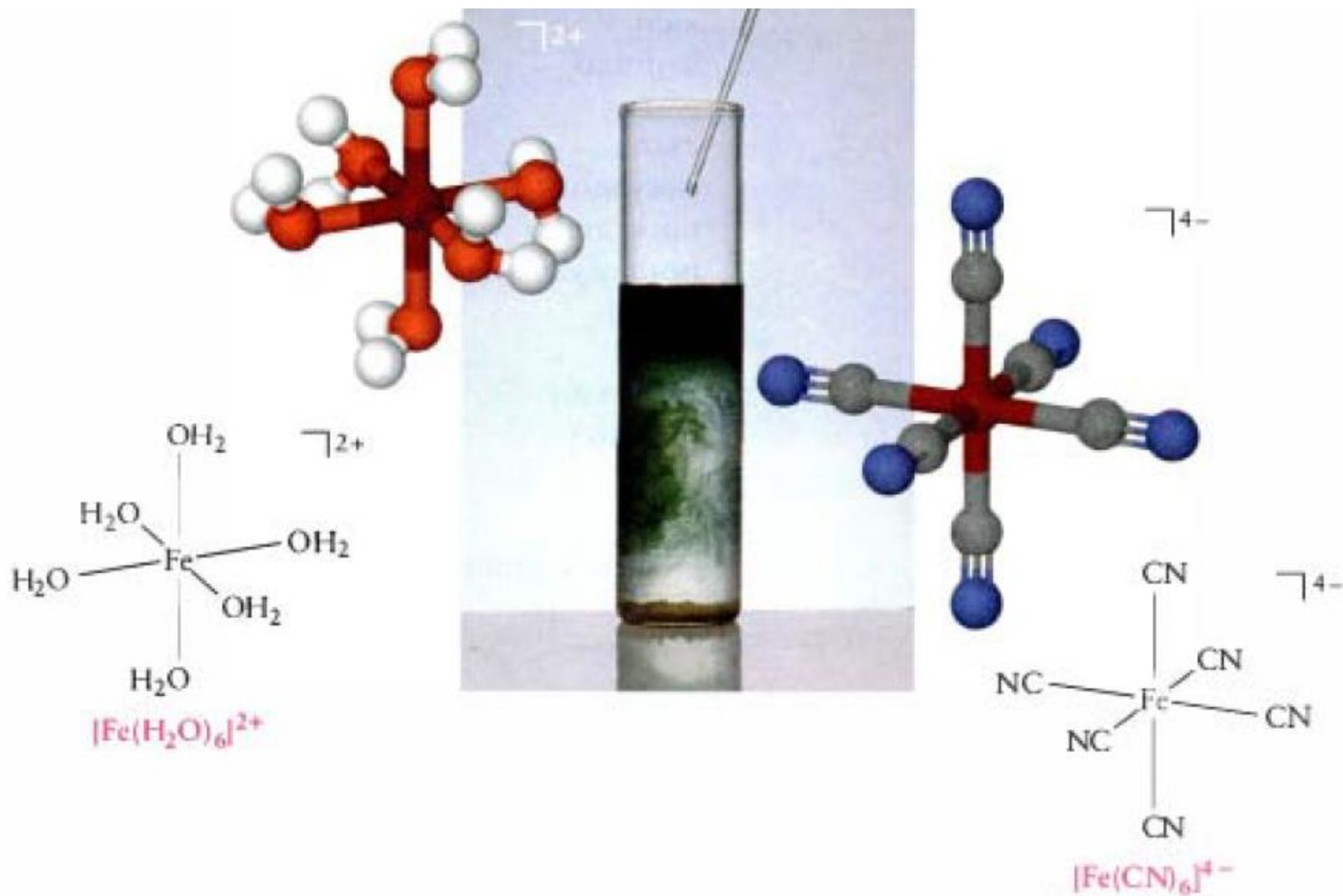
Soli Fe^{II} sa ľahko sa oxidujú rôznymi oxidovadlami, napr. aniónmi MnO_4^-

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+}(aq) + MnO_4^-(aq) + 8H_3O^+(aq) \rightarrow$$
$$\rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}(aq) + 5[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + 6H_2O(l)$$

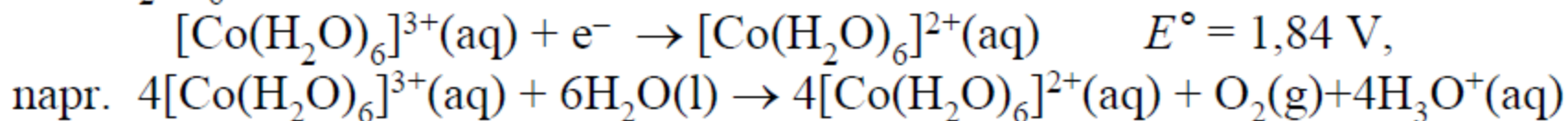
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (zelená skalica) - látka, ktorá na vzduchu stráca molekuly vody a súčasne podlieha oxidácii za vzniku hydroxid-síranu železitého. V kryštálovej štruktúre je 6/7 molekúl vody viazaných v oktaédrickom katióne $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. Zostávajúca 1/7 molekúl vody nie je koordovaná, ale sa viaže vodíkovými väzbami. Príprava: $Fe(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow FeSO_4(aq) + H_2(g)$

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Mohrova soľ) - patrí do skupiny schönitov $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Vo vodnom roztoku málo hydrolyzuje a je stála proti oxidácii vzdušným kyslíkom.

Komplexy Fe^{II} , Ru^{II} a Os^{II} uprednostňujú oktaédrický tvar KP. Komplexy Fe^{II} sú podľa sily ligandového poľa vysokospinové ($t_{2g}^4 e_g^2$) (napr. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$) alebo nízko-spinové ($t_{2g}^6 e_g^0$), diamagnetické a kineticky inertné (napr. $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

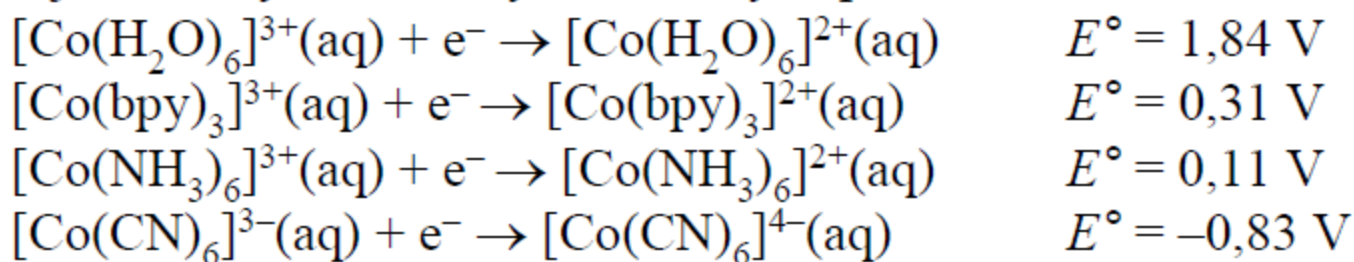


Soli oxokyselín a koord. zlúč. 9. skupiny – ox. č. III (d^6) je charakteristické pre atóm Co v veľkom počte jeho KZ. Vo vodných roztokoch však prevládajú $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

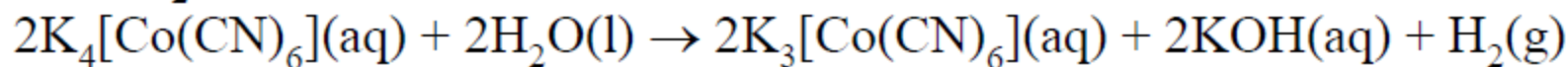


Pre relatívnu redoxnú nestabilitu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je známych málo Co^{III} solí oxokyselín ($\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) a diamag. kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Redoxná stálosť komplexných katiónov Co^{III} výrazne závisí od druhu ligandov, ako ukazujú hodnoty štandardných redoxných potenciálov.



Napr. $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ vystupuje už ako redukovadlo a je schopné vyredukovať z vody H_2



Kobaltité komplexy s elektrónovou konfiguráciou $\text{Co}^{\text{III}} t_{2g}^6 e_g^0$ sú oktaédrické a diamag. (okrem $[\text{CoF}_6]^{3-}$ a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Kobaltité komplexy sa pripravujú oxidáciou Co^{II} zlúč. kyslíkom alebo peroxidom vodíka v prítomnosti potenciálnych ligandov, napr. amoniaku.



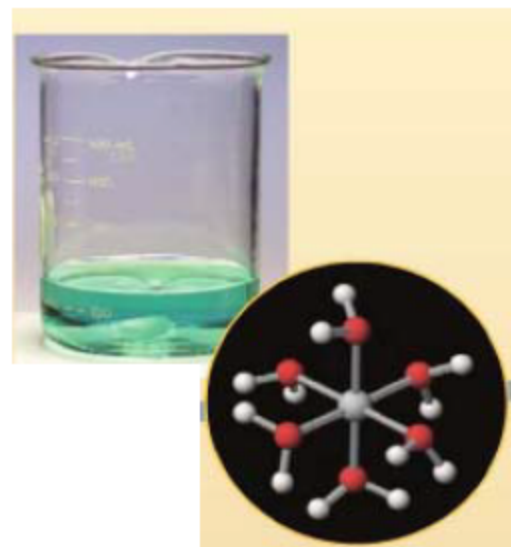
Vodné roztoky okt. komplexov Co^{III} s rôznymi ligandami

Atóm Co s ox. č. II je súčasťou viacerých solí oxokyselín. Hydráty oxokyselín ako, napr. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sú červené, zatiaľ čo ich vodné roztoky sú ružové, lebo obsahujú oktaédrické kationy $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Všetky Rh^{III} komplexy sú diamag. s elektr. konfiguráciou $\text{Rh}^{\text{III}} t_{2g}^6$ v zhode s tým, že elektr. konf. $4d^n$ a $5d^n$ majú väčšiu tendenciu k spáreniu elektrónov než $3d^n$ konf. Na rozdiel od $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pomerne stály.

Soli oxokyselín a koord. zlúč. 10. skupiny – v prevažnej väčšine koord. zlúč. má Ni ox. č. II (ojedinele III, IV), Pd a Pt II a IV. Niektoré vlastnosti ich zlúčenín, najmä s ox. č. II, sú analogické. Odlišnosti sa týkajú najmä tvaru koord. polyédra a rýchlosti substitučných reakcií. Pre Ni sú charakteristické rôzne tvary koord. polyédra. Pre zlúč. Pd^{II} a Pt^{II} je typický štvorcový tvar koord. polyédra, pre Pd^{IV} a Pt^{IV} oktaédrický tvar koord. polyédra. Pre atómy Ni v zlúč. je charakteristická stálosť ox. čísla II.

Väčšina oxokyselín tvorí soli Ni^{II} . Vo vodných roztokoch Ni^{II} , ktoré neobsahujú iné komplexotvorné činidlá, sa nachádza $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Je tiež súčasťou mnohých hydrat. solí oxokyselín, napr. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Prvky 11. až 12. skupiny PS prvkov

Elektrónová konfigurácia

^{29}Cu [Ar] $3d^{10}4s^1$	^{30}Zn [Ar] $3d^{10}4s^2$
^{47}Ag [Kr] $4d^{10}5s^1$	^{48}Cd [Kr] $4d^{10}5s^2$
^{79}Au [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}6s^1$	^{80}Hg [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}6s^2$

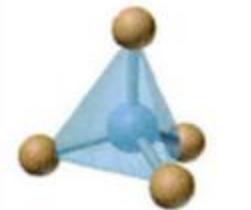
Oxidačné čísla

Cu	Zn
I, II , III	II
Ag	Cd
I	II
Au	Hg
I, III	I, II

1. Charakteristické oxidačné čísla Cu sú **II** a **I**, Ag **I** a Au **III**.
2. Atómy Zn, Cd a Hg nemajú v zlúčeninách väčšie oxidačné číslo než **II**
3. Hg tvorí aj zlúčeniny, v ktorých má ox. č. I, 2/3 a 1/2 v katiónoch $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$, $[\text{Hg-Hg-Hg}]^{2+}$ a $[\text{Hg-Hg-Hg-Hg}]^{2+}$.
4. Hydratovaná forma – Cu^{2+} ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), Ag^+ $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.
 Cu^+ a Au^+ - tendencia k disproportionácii
 $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ $3\text{Au}^+ \rightarrow 2\text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$
 Cu^{I} a Au^{I} – len v tuhých látkach a komplexoch

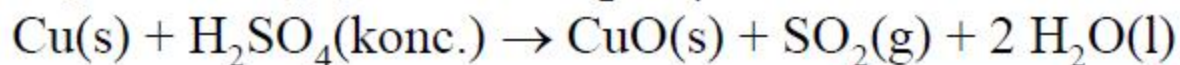
Typické koordinačné čísla pre najbežnejšie ióny prechodných d-prvkov

M^+	Coordination Numbers	M^{2+}	Coordination Numbers	M^{3+}	Coordination Numbers
Cu^+	2, 4	Mn^{2+}	4, 6	Sc^{3+}	6
Ag^+	2	Fe^{2+}	6	Cr^{3+}	6
Au^+	2, 4	Co^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6
		Ni^{2+}	4, 6		
		Cu^{2+}	4, 6	Au^{3+}	4
		Zn^{2+}	4, 6		

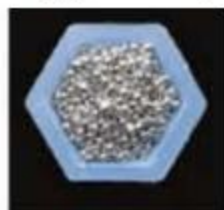
2	Linear		$[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$
4	Square planar		$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
4	Tetrahedral		$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[CdCl_4]^{2-}$, $[MnCl_4]^{2-}$
6	Octahedral		$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeCl_6]^{3-}$, $[Co(en)_3]^{3+}$

Chemické vlastnosti prvkov 11 a 12. skupiny

Z 1. radu d-prvkov je ušľachtilým kovom len Cu. Typickým predstaviteľmi ušľachtilých kovov sú Ag, Au a Hg $\Rightarrow$ nízka reaktivita, inertnosť voči neoxid. kyselinám. Väčšina ušľachtilých kovov reaguje s roztokmi oxidujúcich kyselín, resp. zmesí kyselín. Napr. Cu reaguje s konc. H_2SO_4 .



Group 1B:
copper (Cu)



Group 1B:
silver (Ag)



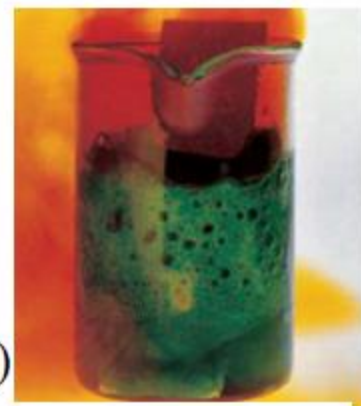
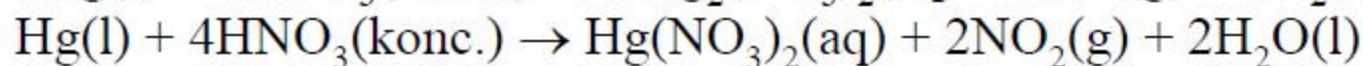
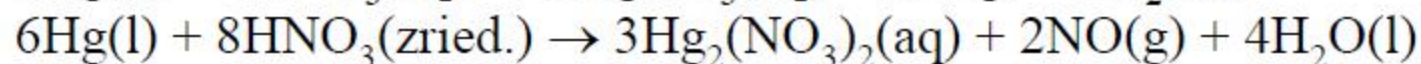
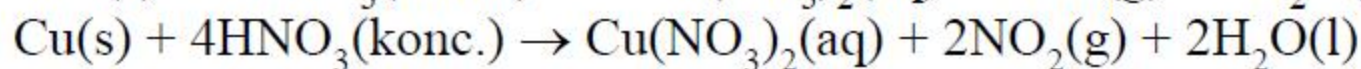
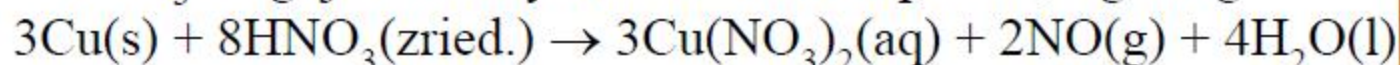
Group 1B:
gold (Au)



Kryštalické Ag

atoms cubic closest

S HNO_3 reaguje redoxnými reakciami napr. Cu, Ag a Hg:



Reakcia Cu s

HNO_3

preb. Hg

preb. HNO_3

Table 23.3 Standard Electrode Potentials of Period 4 M^{2+} Ions	
Half-Reaction	E^0 (V)
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti(s)}$	-1.63
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V(s)}$	-1.19
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr(s)}$	-0.91
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn(s)}$	-1.18
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.44
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co(s)}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni(s)}$	-0.25
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu(s)}$	0.34
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.76

Niektoré charakteristické vlastností Cu

Fyzikálne

Červenohnedý, kovový lesk

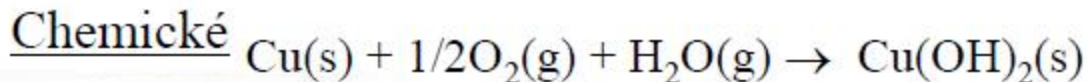


Ľahko tvárovateľný na
plechy a drôty



Roztavený Cu so Zn tvorí mosadz

Chemické



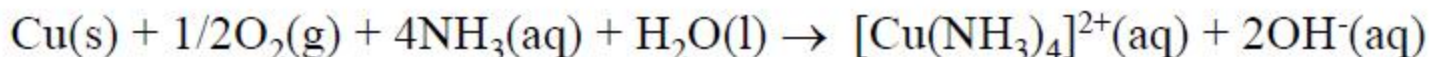
Na vlhkom vzduchu sa pokrýva
modrozeleným Cu(OH)_2



Reaguje s HNO_3 a konc. H_2SO_4



Vytvára tmavomodrý roztok v $\text{NH}_3\text{(aq)}$



Typické zlúčeniny Cu

Oxidation State of Copper

Examples of Compounds

+1

Cu_2O (red)

Cu_2S (black)

CuCl (white)

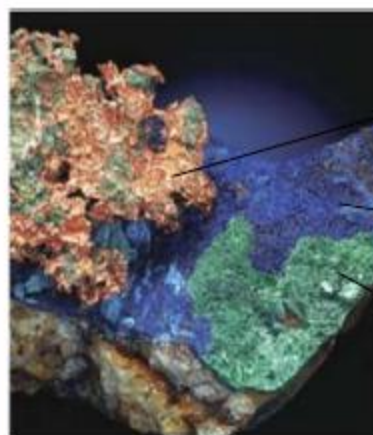
+2

CuO (black)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (blue)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (green)

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$
(blue)

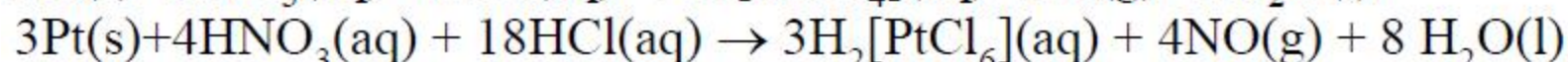
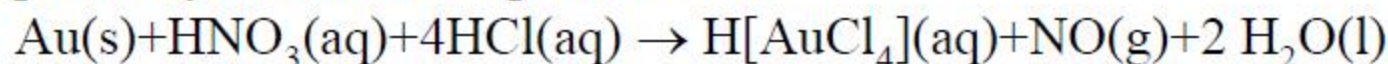


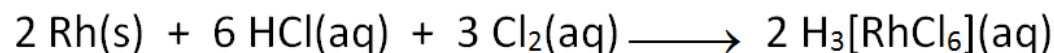
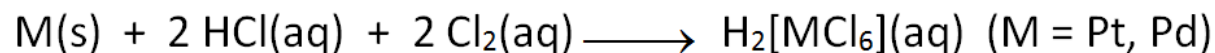
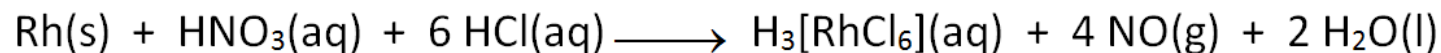
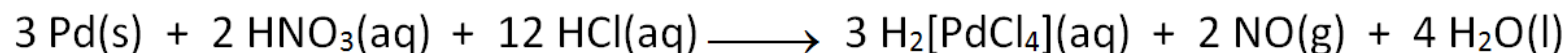
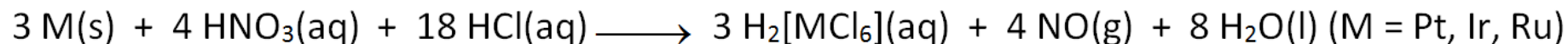
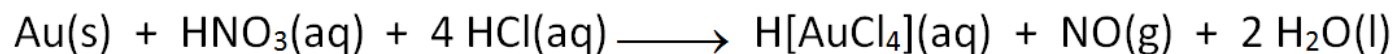
Med' v prírode ako
Cu,
modrý minerál azurit
 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ a
malachit
 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

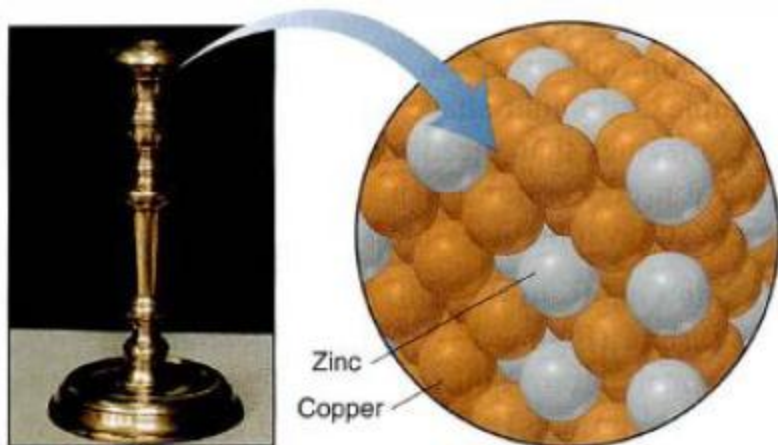


Au sa nerozpúšťa v HNO_3

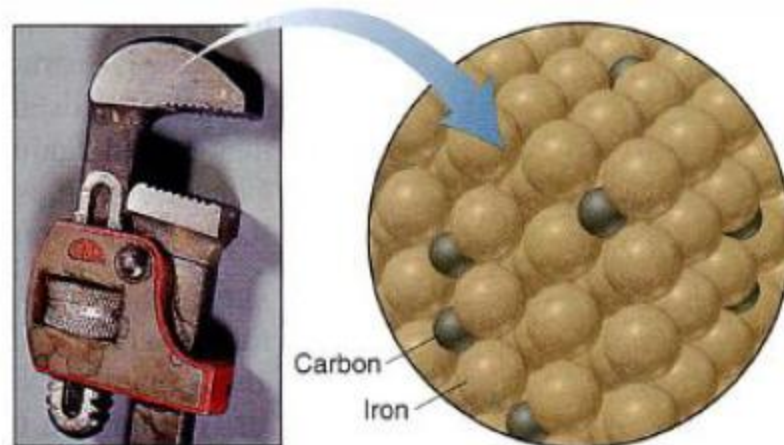
Najušľachtilejšie kovy (napr. Au a Pt) reagujú v lúčavke kráľovskej (zmes vod. rozt. konc. HCl a HNO_3 v obj. pomere 3 : 1) za vzniku príslušných chlorokomplexov a NO



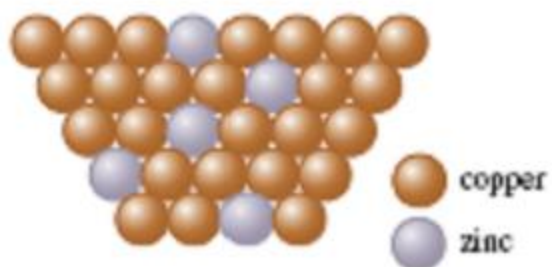




Mosadz – substitučná zliatina

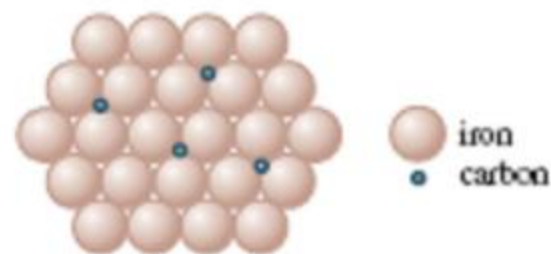


Uhlíková oceľ – intersticiálna zliatina



Mosadz

(a)



Oceľ

(b)

Zliatiny obsahujúce Cu

Mosadz

Bronz

Mincové Ag

Au (18-karat)

Au (14-karat)

Cu (20–97), Zn (2–80), Sn (0–14), Pb (0–12), Mn (0–25)

Cu (50–98), Sn (0–35), Zn (0–29), Pb (0–50), P (0–3)

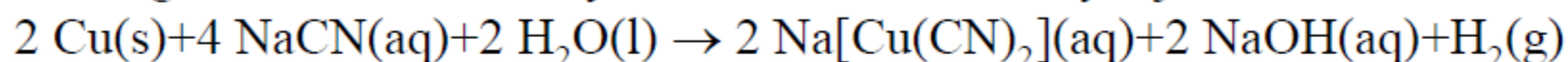
Cu (7.5), Ag (92.5)

Cu (5–15), Au (75), Ag (10–20)

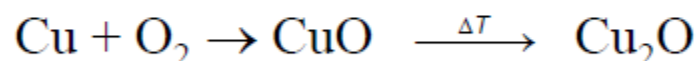
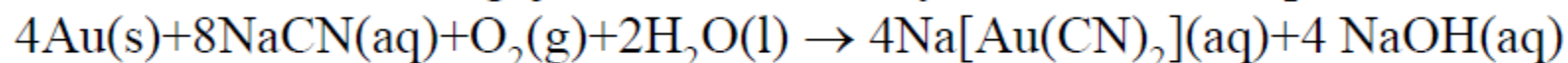
Cu (12–28), Au (58), Ag (4–30)

Na reakcie d-prvkov vo vod. rozt. vplývajú aj ich komplexotv. vlastnosti. Napr.

Cu reag. s konc. roztokmi kyanidov alk. kovov za vývoja vodíka



Striebro a zlato reaguje s roztokmi kyanidov len v prítomnosti kyslíka



Cu, Ag – reagujú s H_2S a S

Cu, Ag, Au – reagujú s X_2

Ag, Au – nereagujú

Au - nereaguje

Spôsob výroby kovov 11. a 12. skupiny

a) Reakcia oxidov kovových prvkov s vodíkom (napr. Cu z CuO)

b) Reak. oxidov kovov s uhlíkom - Zn sa získ. praž. sulfidu a redukciou vznik. ZnO uhlíkom: $2\text{ZnS(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \xrightarrow{\Delta T} 2\text{ZnO(s)} + 2\text{SO}_2\text{(g)}$

Praž. HgS vzn. priamo Hg: $\text{HgS(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \xrightarrow{\Delta T} \text{Hg(l)} + \text{SO}_2\text{(g)}$

Cu sa vyrába pod. hut. postupom na základe praženia a tavenia sulfid. rúd.

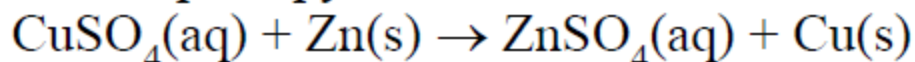


Zn

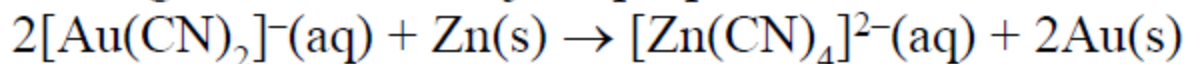


Hg

c) Špecifické postupy - z vod. rozt. Cu^{II} solí pôsob. menej ušľ. kovu



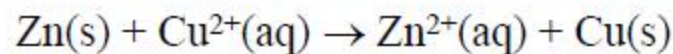
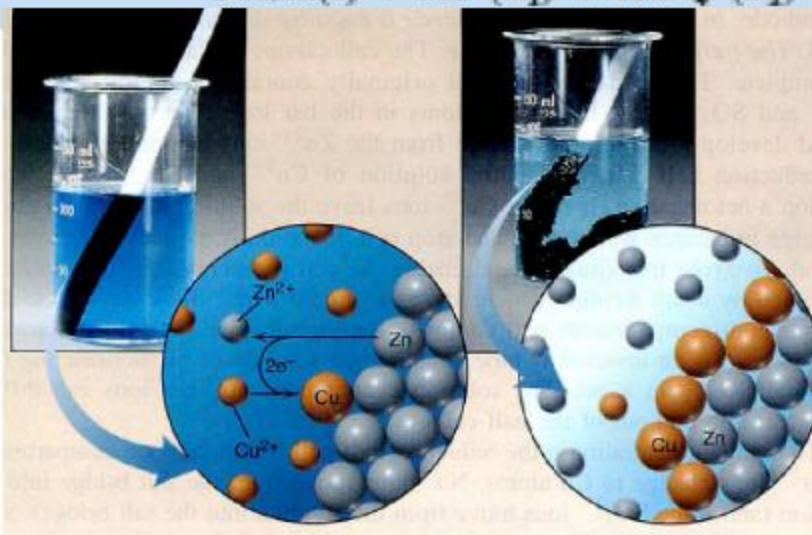
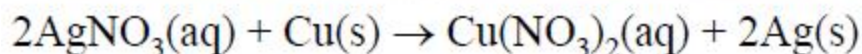
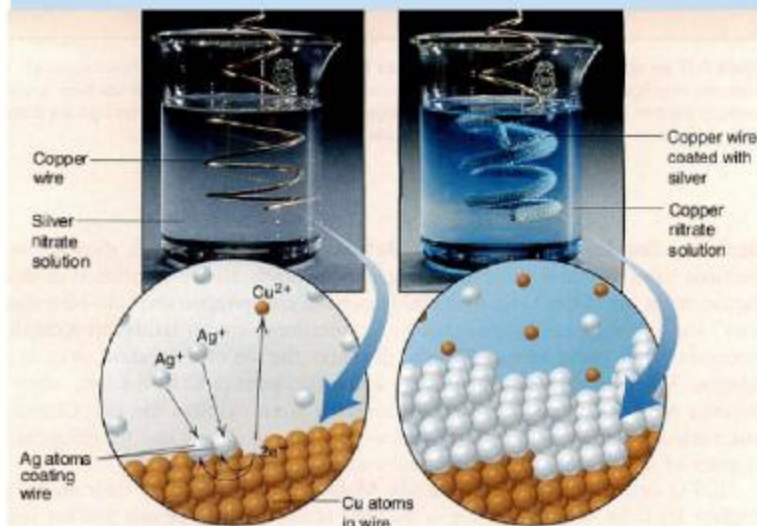
Ag a Au sa väčšinou získ. kyanidovým spôsobom za vzniku kyanidokomplexov z ktorých sa Ag alebo Au získajú napr. pôsobením Zn



f) Elektrolytické postupy - elektrolytické postupy sa uskutočňujú podľa povahy kovu buď vo vodnom roztoku alebo, pokiaľ by kov reagoval s vodou, v tavenine. Napr. Cu sa získava elektrolýzou vodných roztokov, ktoré vznikli extrakciou rúd obsahujúcich Cu kyselinou sírovou.

Niektoré metódy získavania kovov z vylúhovaných roztokov

Metóda	Príklady
Vyzrážanie soli	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuS}(\text{s})$ $\text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuCN}(\text{s}) + \text{H}^{+}(\text{aq})$
Redukcia	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Chemická} \\ \text{Elektrolýz} \end{array} \right.$ $\text{Au}^{+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Au}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{H}^{+}(\text{aq})$ $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$ $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$
Redukcia a vyzrážanie	$2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{CuCl}(\text{s}) + 3\text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{HSO}_4^{-}(\text{aq})$



Ryžovanie Au: veľký rozdiel v hustote Au (19.3 g.cm^{-3}) a piesku (2.5 g.cm^{-3})



Získavanie Au akumuláciou v horčičných rastlinách – dajú sa využiť aj ložiska s malým obsahom Au. Obsah v rastlinách – $1 \text{ g Au na } 10^6 \text{ g vzorky}$

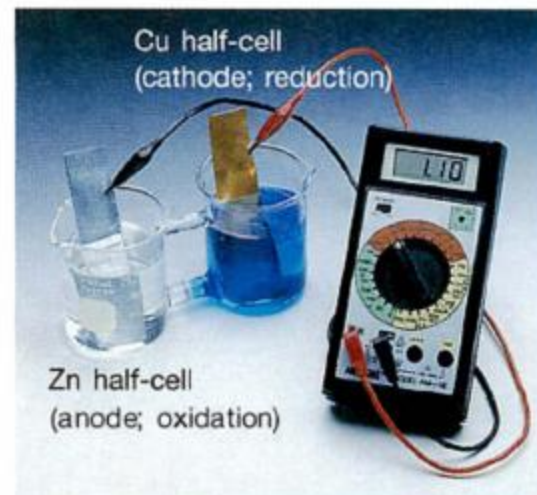
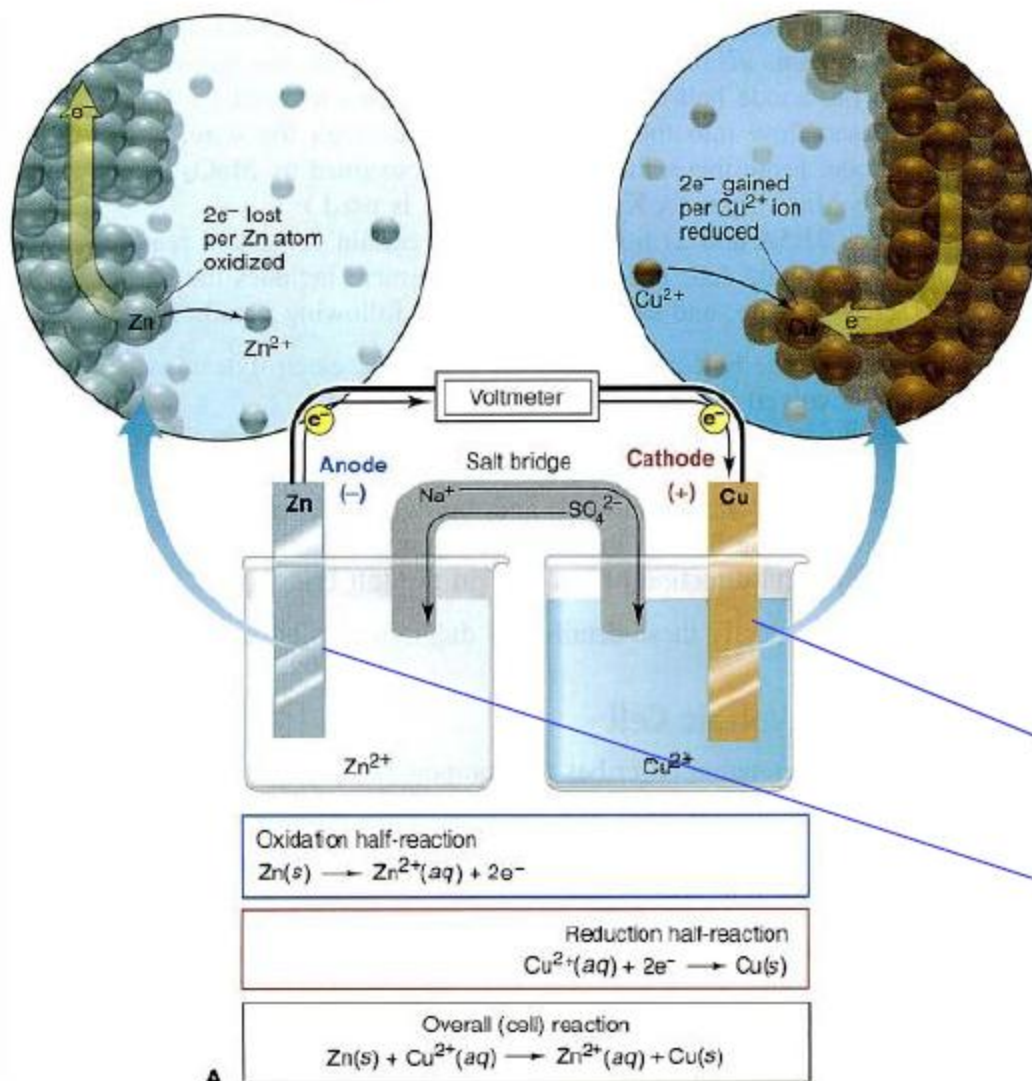


Ohromujúca tvarovateľnosť Au:

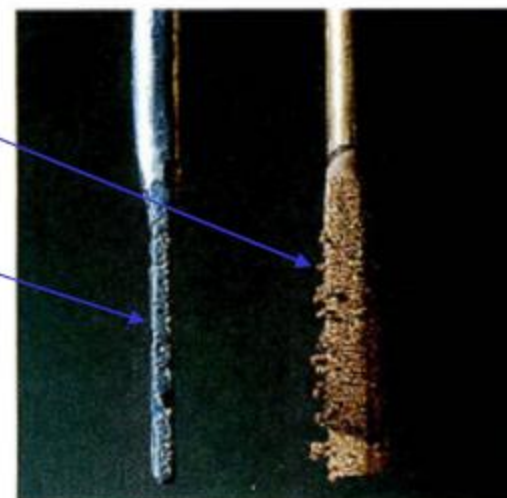
- výroba drôtu o hrúbke $20 \mu\text{m}$ a dĺžke 165 m
- výroba plechu (1 m^2) o hrúbke 70 nm (230 atómov Au)



Zn-Cu batéria pri štandardných podmienkach

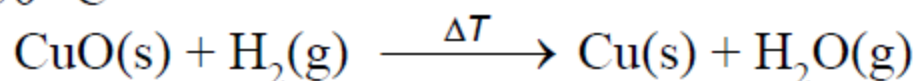


The zinc-copper cell at 298 K under standard-state conditions.

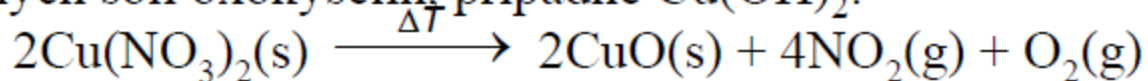


Oxidy a hydroxidy prvkov 11. skupiny

Oxid meďnatý - čierna tuhá látka, vo vode málo rozpustná. Reaguje s kyselinami za vzniku zlúčenín Cu^{II} . Ľahko sa redukuje C, org. látkami a H_2 pri teplote okolo $250\text{ }^\circ\text{C}$

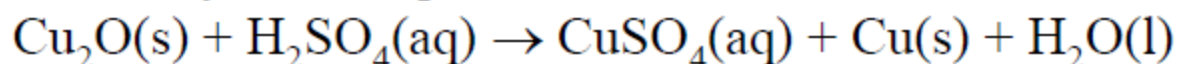


- používa sa ako oxidovadlo v org. analýze. Získa sa zohrievaním dusičnanu alebo iných solí oxokyselín, prípadne Cu(OH)_2 .



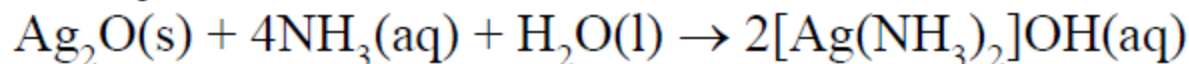
Hydroxid meďnatý je nerozpustný vo vode. Reaguje so silnými kyselinami, ale aj s konc. roztokmi hydroxidov alk. kovov za vzniku roztokov, obs. $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$. Cu(OH)_2 reag. s NH_3 ($[\text{Cu(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) - tento roztok sa označuje ako Schweitzerovo činidlo (rozpúšťa celulózu). Príprava Cu(OH)_2 : reakcia meďnatých zlúčenín s hydroxidmi alkalických kovov.

Oxid meďný - vo vode veľmi málo rozpustný. So zr. kyselinami reag. na meďné zlúčeniny ($\text{Cu}^+(\text{aq})$) sa vo vode ihneď rozkl. na zlúč. Cu^{II} a Cu)

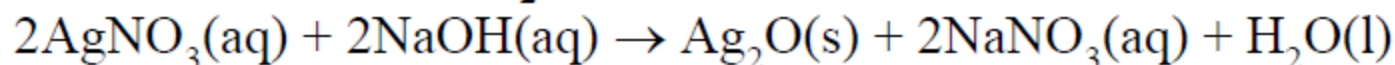


Oxid strieborný - čierna látka s ión. štruktúrou. Vo vode veľmi málo rozpustný.

Reakcia s NH_3



Po dlhšom pôsobení rozt. NH_3 na Ag_2O sa vylučuje nezvyčajne výbušná zraz. (traskavé striebro). Príprava Ag_2O :



Oxid zlatitý - hnedá látka, ktorá sa pri teplote $t > 150^\circ\text{C}$ rozkladá za vzniku O_2 .

Vzniká opatrným zahr. $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa vylučuje prid. hydroxidu alk. kovu k vodným rozt. zlúč. Au^{III} (napr. $[\text{AuCl}_4]^-$).

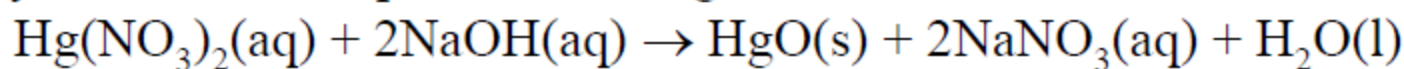
Oxidy a hydroxidy prvkov 12. skupiny

Oxidy MO - ZnO a CdO majú štrukt. typu *wurtzitu* (ZnS), resp. NaCl. HgO sa skladá z nekoneč. lom. reťazcov striedajúcich sa atómov Hg a O.

Príprava $M(OH)_2$: $MSO_4(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow M(OH)_2(s) + Na_2SO_4(aq)$

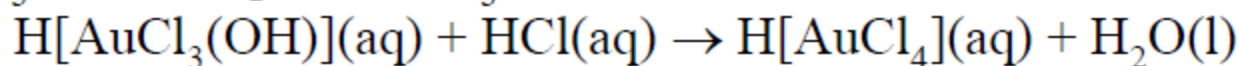
Hydroxid zinočnatý a hydroxid kademnatý - sú biele zrazeniny. $Zn(OH)_2$ je amfotérny (vzniká $[Zn(OH)_4]^{2-}$). $Cd(OH)_2$ je menej amfotérny. Obidva hydroxidy reagujú v roztoku NH_3 za vzniku $[M(NH_3)_4]^{2+}$.

Oxid ortuťnatý HgO je vo vode nerozpustný. Reaguje s kyselinami za vzniku ortuťnatých zlúčenín. Príprava žltého HgO :



Červený HgO sa pripravuje miernym zohrievaním $Hg(NO_3)_2$.

Halogenidy a halogenokomp. prvkov 11. skupiny – najst. sú halogenidy Au^{III} , Cu^{II} , Cu^I a Ag^I . Chlorid zlatitý a bromid zlatitý - s vodou reag. za vzniku $H[AuCl_3(OH)]$, resp. $H[AuBr_3(OH)]$. V nadb. HCl

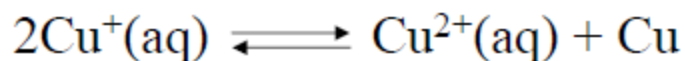


$AuCl_3$ a $AuBr_3$ sa pripravujú syntézou s prvkov ($t = 200\text{ }^\circ\text{C}$)

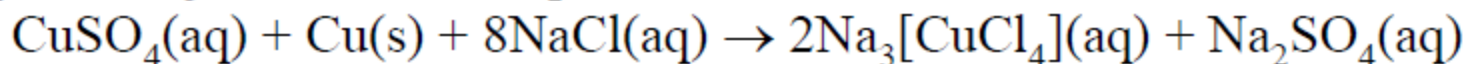
Halogenidy meďné - dobre je preštud. chémia vod. roztokov Cu^{II} a Cu^{I} (rovnováhu možno posúvať v dôsledku rôznych vplyvov).

Zlúč. Cu^{II} sa redukujú aj ak sú v roztoku molekuly alebo ióny, ktoré majú red. vlastnosti (I^- , CN^- , NCS^- , tiomočovina a pod.) ktoré sa síce viažu s Cu^{II} , avšak tvoria nestále zlúč. $\Rightarrow$ nepodarilo v čistom stave pripraviť CuX_2 ($\text{X} = \text{I}, \text{CN}, \text{NCS}$ a pod.). $2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{X}^- \rightarrow 2\text{CuX}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CuX}(\text{s}) + \text{X}_2$

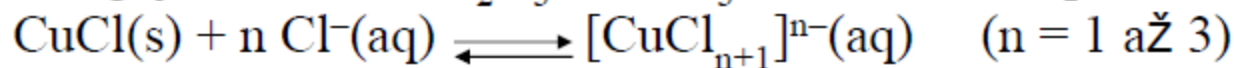
Posun rovnováhy v smere tvorby Cu^{II} zlúč. vo vodných roztokoch však súvisí s rozkladom zlúč. Cu^{I} na Cu^{II} a Cu v dôsledku veľkého hydrat. tepla Cu^{2+}



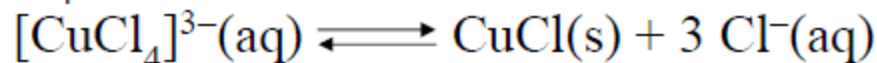
CuX - vo vode málo rozpustné. Vznik $\text{CuCl}(\text{s})$ v rozt., ktorý obs. $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, Cu^0 a Cl^- je term. výhodný ($K = 1,6 \cdot 10^7$) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^0(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CuCl}(\text{s})$
Málo rozp. CuCl sa usadz. na povrchu Cu a znemožňuje kvant. priebeh reakcie $\Rightarrow$ pridáva aj dost. množ. rozp. chloridu



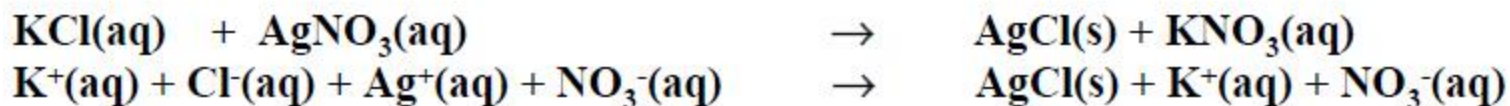
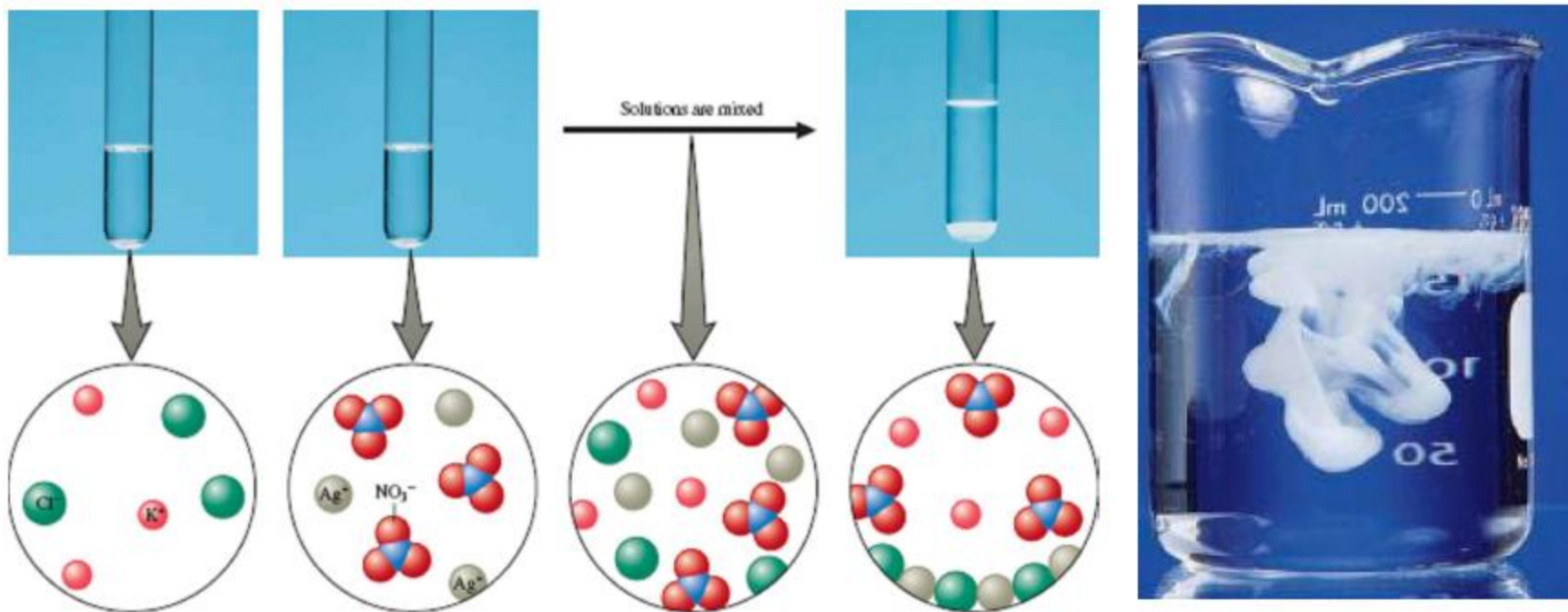
CuX reagujú s X^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a NH_3 za vzniku komplexov. Napr.



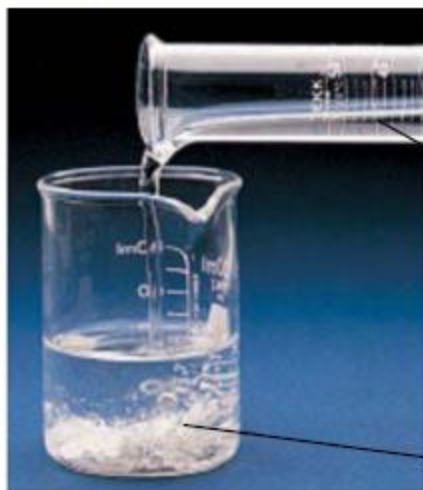
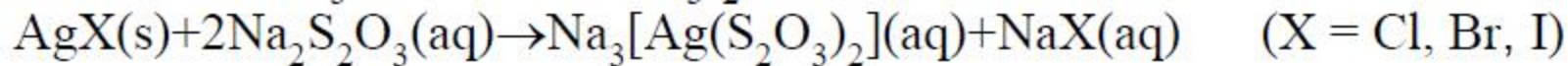
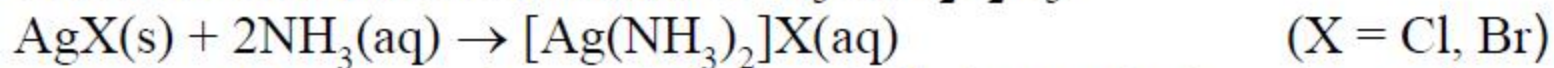
$[\text{CuCl}_4]^{3-}$ sú stále len v konc. roztoku. Zriedením sa vylučuje CuCl



Halogenidy strieborné AgX – vznikajú reakciou vo vode rozp. halogenidov s AgNO_3 . Sú citlivé na svetlo $\Rightarrow$ fotografický proces.



Halogenidy strieborné - sú biele až žlté látky s iónovou štruktúrou. Vo vode sú veľmi málo rozpustné. Reagujú s NH_3 a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



K AgCl(s) pridávame $\text{NH}_3(\text{aq})$

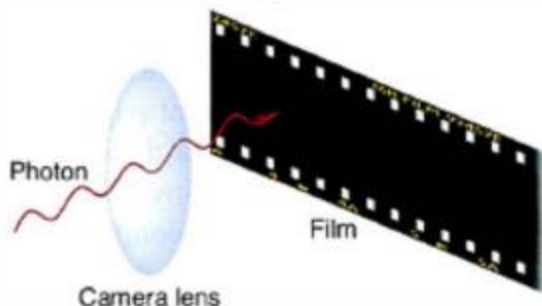
Vzniká $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl(aq)}$



Fotografický proces – postupné kroky vedúce k čierno-bielemu negatívu

1) Expozícia

- ① **Expose.** Photons hit film: Br^- is oxidized, Ag^+ is reduced.



2) Vývojka

- ② **Develop.** Additional Ag^+ is reduced.



3) Prídavok $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 4) Premývanie

- ③ **Fix.** Further reduction of Ag^+ is prevented by forming $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})$.



- ④ **Wash.** Soluble species are removed, leaving Ag granules in place on film.

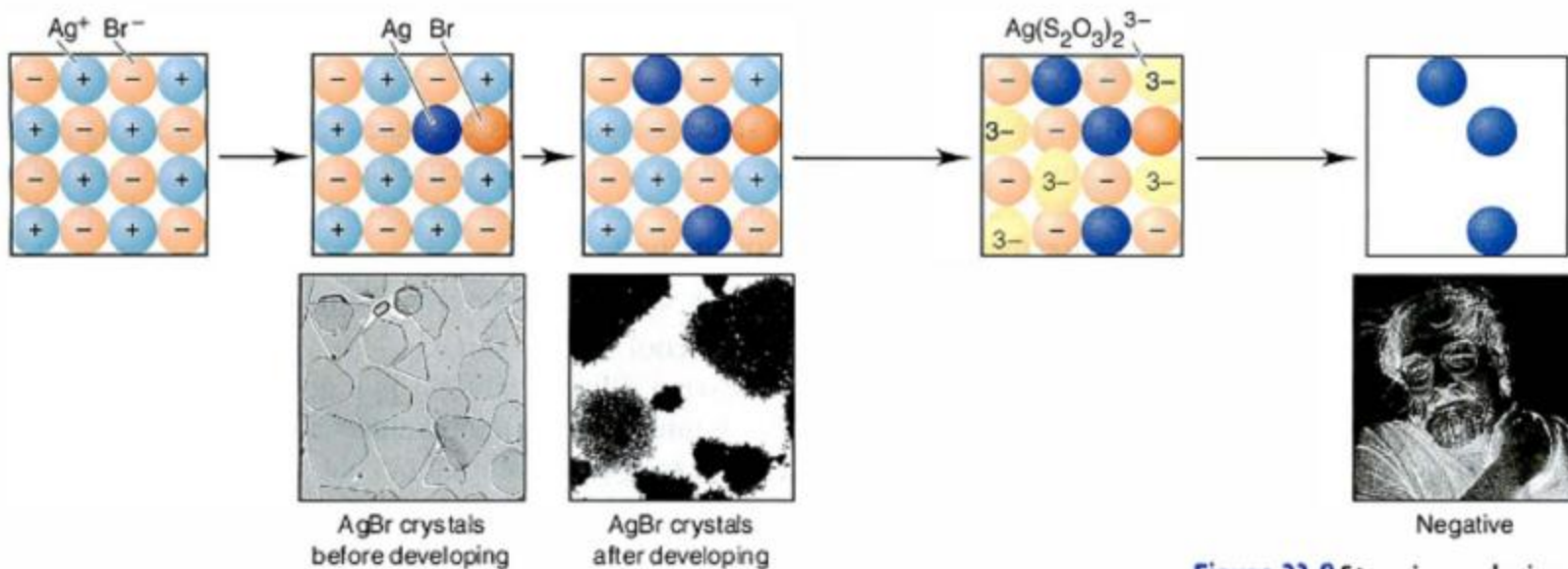
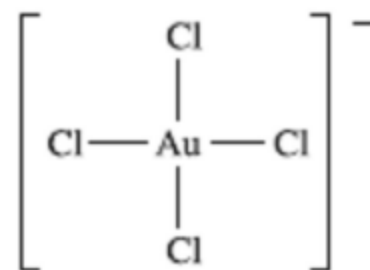


Figure 23.8 Steps in producing a black-and-white negative.

$\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - je tuhá látka (vzniká reakciou Au s lúč. kráľovskou alebo reakciou AuCl_3 s konc. HCl).

$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (zlatá soľ) je rozp. vo vode a v éteri.

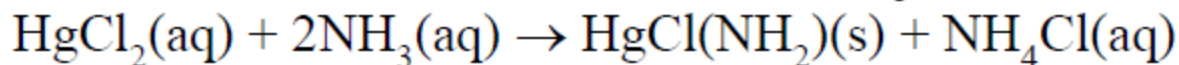
Anióny $[\text{AuX}_4]^-$ sú štvorcové.



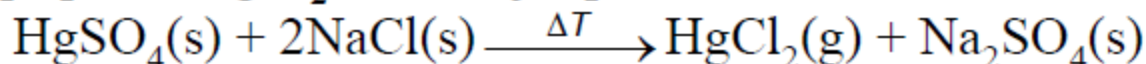
Redukciou AuCl_4^- získame koloidné Au, ktoré má červenú farbu.

Koloidné zlato

Chlorid ortuťnatý (sublimát) - biela látka s lin. mol. štruk. Cl–Hg–Cl. Vo vode je rozp., ale málo ionizovaný. S NH_3 vo vodnom roztoku reaguje

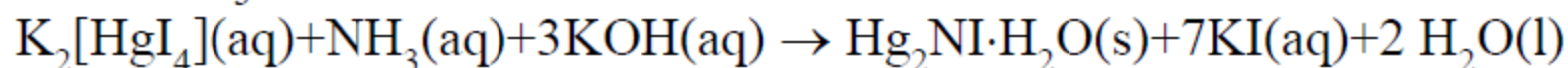


Pri príprave HgCl_2 sublimuje (preto názov sublimát):



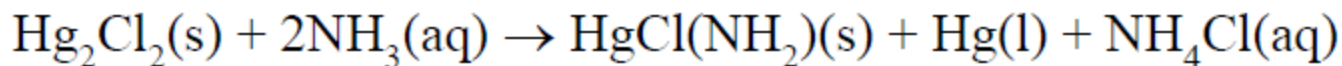
Jodid ortuťnatý - žltá alebo stálejšiu červenú modif. s vrst. štruktúrou. Vo vode je nerozpustný. Rozp. sa však org. rozp., napr. v benzéne. Reag. v nadb. iónov I^- : $\text{HgI}_2(\text{s}) + 2\text{KI}(\text{aq}) \rightarrow \text{K}_2[\text{HgI}_4](\text{aq})$

$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (Nesslerovo činidlo) reaguje s NH_3 za vzniku žltohnedého zákalu – dôkaz NH_3



Halogenidy ortuťné Hg_2X_2 obs. skupinu $(\text{Hg}_2)^{\text{II}}$. Fluorid je vo vode rozp. Malá rozp. Hg_2X_2 obmedzuje ich hydrolýzu vo vod. roztoku. Pôsobením svetla, varom s vodou (aj v plynnom skup.) sa rozkladajú na HgX_2 a Hg .

Hg_2Cl_2 má vrst. štruktúru. Vo vode je nerozpustný. Jeho názov kalomel pochádza od čierneho sfarb. zrazeniny s ortuťou pri reakcii s amoniakom

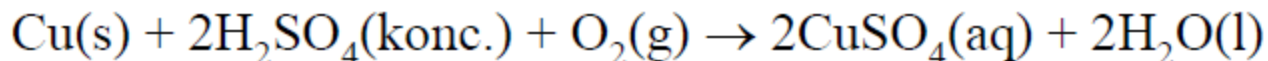


Soli oxokys. a koord. zlúč. 11. skupiny - soli oxokyselín a koord. zlúč. Cu^{III} , Ag^{III} a Au^{III} (d^8) majú štvorcový tvar a sú diamagnetické. Zlúčeniny Au^{III} sú typické.

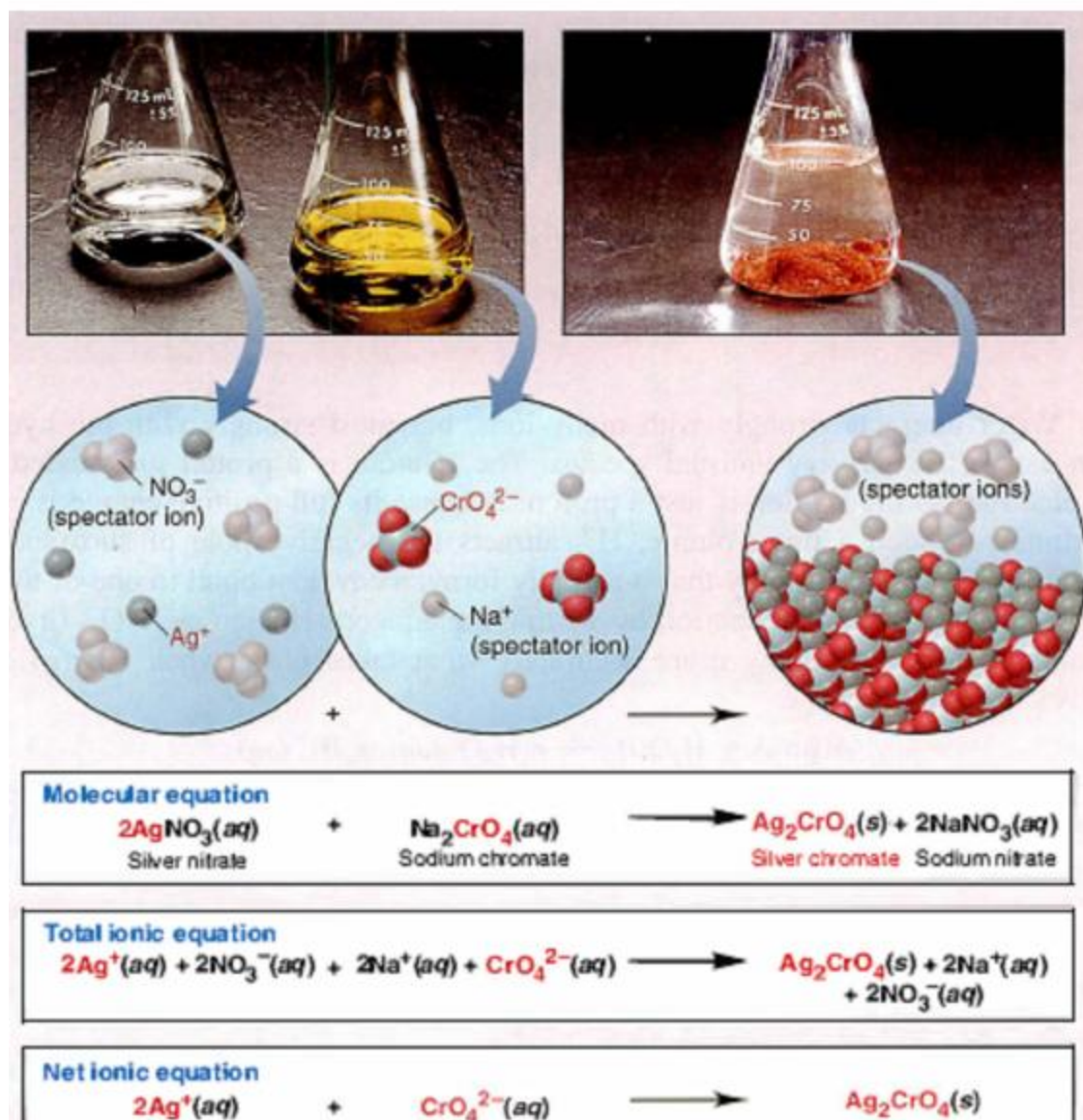
Soli Cu^{II} sú vo vode rozp. modré sfarbenie súvisí s prítomnosťou $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (modrá skalica) má v kryštálovej štruktúre 4/5 molekúl H_2O koord. štvorcovo na Cu^{II} (koord. sféra Cu^{II} sa dopĺňa 2 axiálne umiestnené atómy O z aniónov SO_4^{2-} na def. oktaéder. Zostávajúca 1/5 molekúl H_2O nie je koord., ale sa viaže vod. väzbami s koord. mol. H_2O a kyslík. atómami rôznych aniónov SO_4^{2-} .



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa lab. pripravuje reakciou Cu s konc. H_2SO_4 a zriedením vznikajúcej zmesi vodou (pri priemyselnom postupe sa ešte vháňa kyslík)



Tvorba málorozpustného chromanu strieborného reakciou $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ s $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$

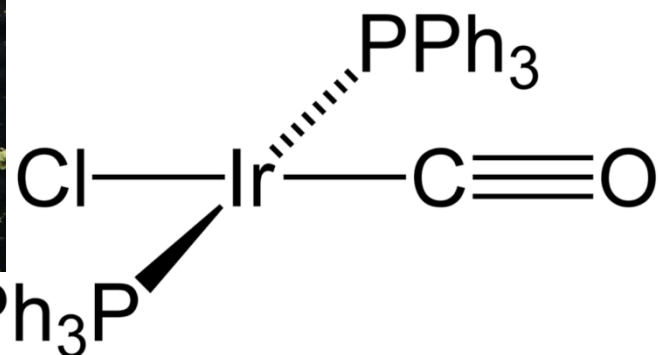


A potassium chromate solution being added to aqueous silver nitrate, forming silver chromate.

Zlúčeniny Co



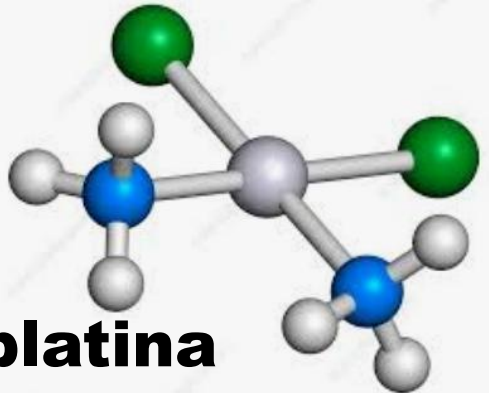
Rh a/alebo Ir



Vaskov komplex



W, Ru, Os a/alebo Ir



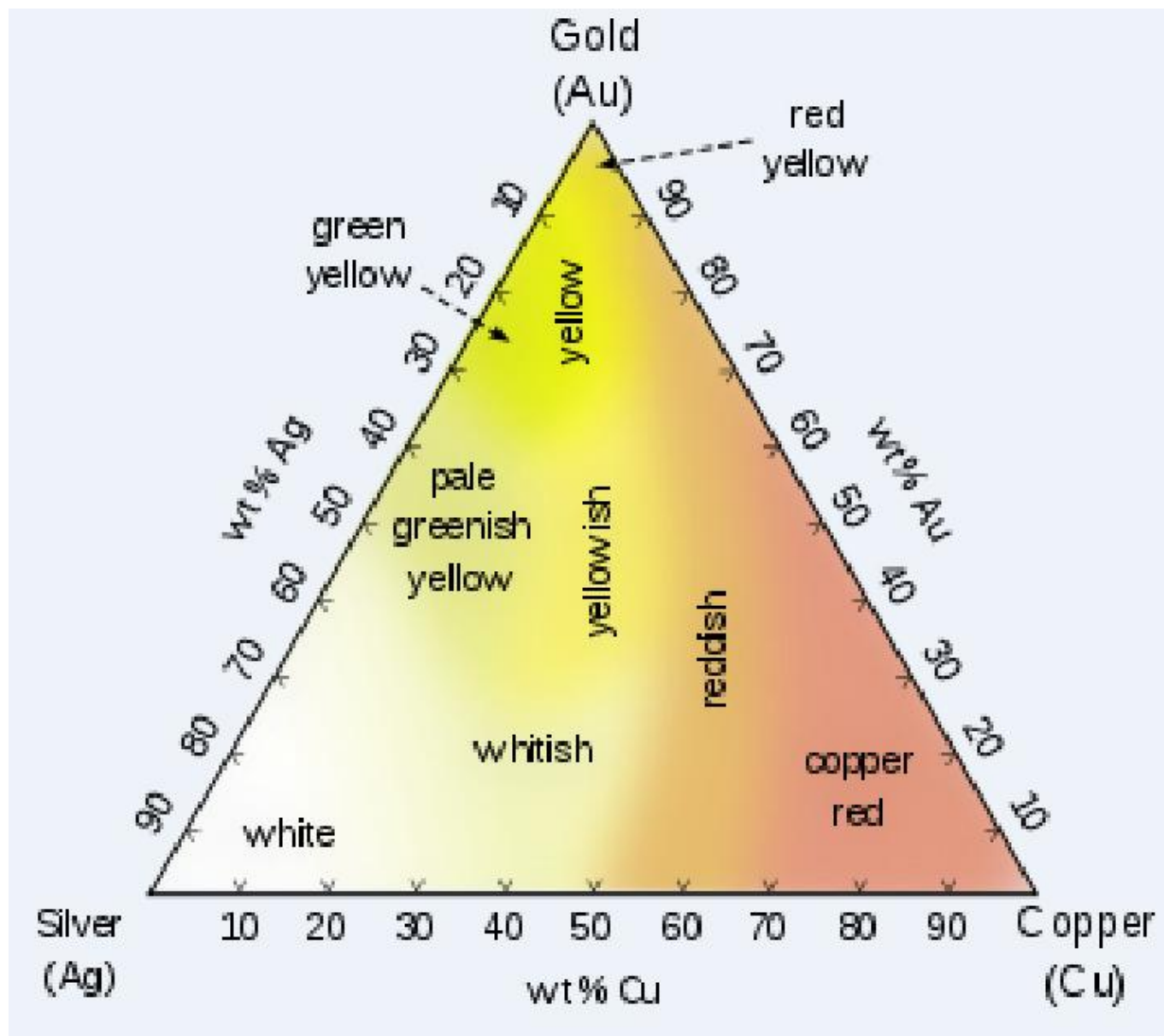
Cisplatina



Rh, Pd a Pt ako katalyzátor
 $2 \text{NO}_x(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + x \text{O}_2(\text{g})$



Zliatina Ag-Au-Cu





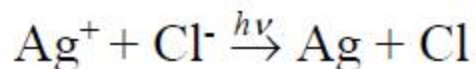
Ukážka použitia mincových kovov



Princíp fotocitlivých skiel:

Fotocitlivé sklá obsahujú okrem AgCl aj ióny Cu^+ - majú dve funkcie:

1) Zabraňujú uvoľneniu Cl z kryštálu pri osvetlení:



2) Keď už skla nie sú vystavené svetlu Cu^{2+} ióny na povrchu oxidujú Ag a sklá sú opäť transparentné: $\text{Cu}^{2+} + \text{Ag} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Ag}^+$



Neosvetlené sklo

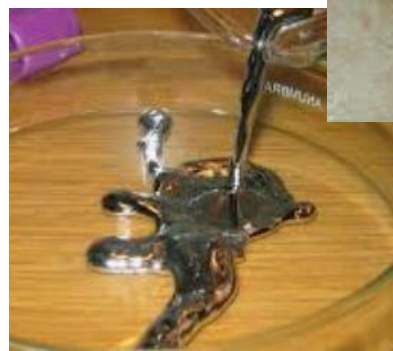
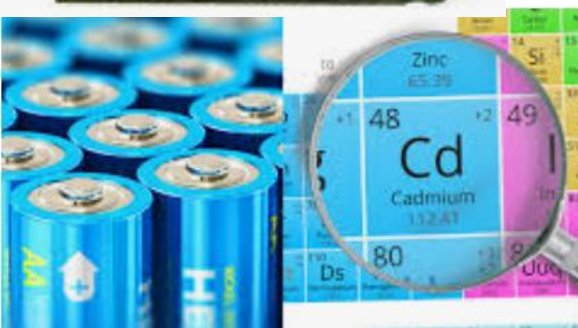
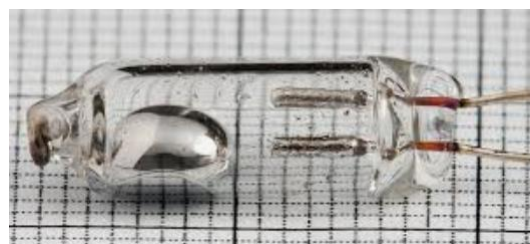
Osvetlené sklo



Zn a ZnO použití



Cd



Hg

